21 ноября

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович,** акад. **А. Г. Бетехтин,** акад. **С. А. Векшинский,** акад. **Б. А. Казанский,** акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), акад. **С. А. Лебедев,** акад. **А. И. Опарин** (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский,** акад. **Л. И. Седов,** акад. **Н. М. Страхов.** акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 129, № 3

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА *Стр.*

В. М. Бабич. Об элементарных решениях гиперболических уравнений . . . 479
Н. К. Бари. О сходящихся к нулю подпоследовательностях частных сумм тригонометрического ряда 482
А. Н. Богаевский. Вычисление зональных сферических функций 484
И. Г. Гирсанов. О некоторых топологиях, связанных с марковским процессом 488
В. П. Глушко. Первая краевая задача для уравнений эллиптического типа, вырождающихся на многообразиях 492
В. К. Ионин и Г. Д. Суворов. О компонентах множеств уровня функции — расстояния до плоского континуума 496
М. А. Красносельский и П. Е. Соболевский. Дробные степени операторов, действующих в банаховых пространствах 499
Е. А. Леонтович. О некоторых аналогиях между плоскими алгебраическими кривыми и алгебраическими динамическими системами на плоскости . . 503
Л. Г. Михайлов. Исследование обобщенной системы Коши — Римана, когда коэффициенты имеют особенности первого порядка 507
А. Б. Нерсесян. Разложение по собственным функциям интегро-дифференциального уравнения с запаздывающим аргументом 511
Е. Т. Сморкачев. Локальное номографирование без переградуировок 515
Л. П. Старченко. Построение вполне равномерно распределенной последовательности 519

МЕХАНИКА

С. Н. Хрущев. О вибрационном параметрическом регулировании 522

ГИДРОМЕХАНИКА

А. Г. Куликовский и Г. А. Любимов. Простейшие задачи, содержащие ионизирующую газ ударную волну в электромагнитном поле 525

ФИЗИКА

В. Л. Бонч-Бруевич. Спектральные представления многовременных температурных функций Грина 529
В. Л. Броуде и В. С. Медведев. О новой возможности объяснения зависимости квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждения . . . 533

В. А. Лабзин и **В. И. Лихтман.** О закономерностях ползучести монокристаллов цинка в присутствии поверхностно-активного легкоплавкого металлического расплава 536
А. П. Комар, В. П. Савченко и **В. Н. Шредник.** Электронные автоэмиссионные изображения кристаллов упорядочивающихся сплавов 540
А. Л. Ошерович и **Г. М. Петелин.** Об измерении времен жизни термов 3^1S_0, 3^3P_2, 3^3D_2, 3^1P_1 и 3^1D_2 неона методом задержанных совпадений 544
С. В. Стародубцев и **К. В. Макарюнас.** О механизме прямого взаимодействия в реакции $Li^6(\alpha,d)\,Be^8$ 547

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. К. Крицкая, Г. В. Курдюмов и **Ю. А. Осипьян.** О природе изменений модуля Юнга при термической обработке однофазных сплавов на основе никеля 550
В. Н. Романенко и **В. И. Иванов-Омский.** К термодинамике твердых растворов некоторых полупроводниковых систем 553

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Н. Н. Неронова и **Н. В. Белов.** Симметрия сегнетоэлектриков 556

ХИМИЯ

Н. В. Агеев, Ч. В. Копецкий, Е. М. Савицкий и **В. Ш. Шехтман.** О взаимодействии элементов VII А подгруппы с переходными металлами 559
Н. В. Алексеев, Я. И. Герасимов и **А. М. Евсеев.** Исследование структуры расплавов In_2Bi и InBi 563
А. А. Баландин, А. П. Руденко и **Г. Стегнер.** Механизм углеобразования в условиях дегидратации изопропилового спирта на катализаторе медь — силикагель 565
Н. П. Гречкин и **Г. С. Бобченко.** Фосфорорганические производные этиленимина. Диэтиленамиды кислот фосфора 569
В. А. Измаильский и **Н. А. Китросский.** Спектры поглощения молекулярных комплексов из производных бензакридина и дибензакридина 572
И. Л. Кнунянц, Е. Я. Первова и **В. В. Тюленева.** Эфиры перфторалкенилфосфиновых кислот 576
А. Л. Либерман, О. В. Брагин, Чжан Мин-нань и **Б. А. Казанский.** Зависимость скорости C_5-дегидроциклизации парафинов и алкилбензолов от времени контакта и температуры 578
А. В. Николаев. О нижней концентрационной границе экстракционного извлечения неорганических веществ 582
А. Д. Петров и **С. И. Садых-Заде.** О присоединении гидридсиланов к диметилвинилэтинилкарбинолу и продукту его цианэтилирования 584
А. С. Садыков и **Я. И. Паканаев.** О строении матрина 588
Викт. И. Спицын и **М. П. Рубел.** К вопросу о солях высокого замещения фосфорномолибденовой кислоты 590
Я. Страдинь, О. Нейланд, Я. Фрейманис и **Г. Ванаг.** Инфракрасное поглощение и полярографическое поведение 2-нитро- и 2-оксиминоиндандиона-1,3 . . 594
А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин и **А. А. Прохорова.** Методы получения триаллилбора и тривинилбора 598
Ю. С. Шабаров, Н. И. Васильев и **Р. Я. Левина.** Дибензоилдиимид (азодибензоил) в диеновом синтезе 600

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. Бах и **Тун Тянь-чжэнь.** Температурная зависимость радиационного окисления *н*-гептана и *н*-нонана 604
Г. К. Боресков. Соотношение между кинетическим и термодинамическим изотопными эффектами и молекулярностью реакции 607
Ю. К. Делимарский и **А. В. Городыский.** О кинетических закономерностях при полярографировании расплавов 610
В. А. Каргин, С. Я. Мирлина и **А. Д. Антипина.** Исследование электрохимических свойств и формы молекул сополимеров этиленсульфо- и акриловой кислот 614
А. И. Левин, М. Е. Простаков и **Г. Д. Суслопаров.** Исследование пассивирующих слоев на цинке электрографическим методом 617
Г. А. Мартынов. Об уравнении кривой фазовых переходов 620
Е. Н. Палеолог, А. З. Федотова и **Н. Д. Томашов.** Электродные процессы на германии в растворах серной кислоты в присутствии окислителей . . . 623
А. И. Сербинов. К вопросу об оценке реакционной способности взрывчатых веществ 627
З. А. Синицына, Ю. Д. Цветков, Х. С. Багдасарьян и **В. В. Воеводский.** Исследование привитой полимеризации на облученном тефлоне 631

Стр.

А. Ф. Беляев. О связи скорости беспламенного горения бездымного пороха с его кинетическими константами 635

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ю. Г. Мамедалиев, Г. М. Мамедалиев, Г. Н. Сулейманов и Д. Д. Кичиева. Каталитический реформинг легкого масла, полученного при пиролизе нефтяных дистиллатов 638

ГЕОЛОГИЯ

А. Я. Крылов и Ю. И. Силин. Применение аргонового метода определения возраста для изучения миграции терригенных осадков 642

Н. В. Ренгартен. Морские отложения в кровле армавирской свиты близ г. Армавира 645

МИНЕРАЛОГИЯ

Б. В. Чесноков. Кривые спектрального поглощения некоторых минералов, окрашенных титаном 647

Р. М. Яшина. О находке эвиалита в щелочных породах Юго-Восточной Тувы 650

ГЕОХИМИЯ

П. П. Воронков. Основные закономерности гидрохимического формирования естественных водоемов 654

ОКЕАНОЛОГИЯ

Г. М. Беляев, Я. А. Бирштейн, В. Г. Богоров, Н. Г. Виноградова, М. Е. Виноградов и Л. А. Зенкевич. О схеме вертикальной биологической зональности океана 658

В. М. Колтун. Донная фауна абиссальных глубин Центрального Полярного бассейна 662

Г. Б. Удинцев. Новые данные о глубинах океанических желобов 666

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

А. Г. Вологдин. Верхне-кембрийский археоциато-коралловый ценоз хр. Танну-Ола, Тува 670

ГЕНЕТИКА

Х. Ф. Кушнер, Е. В. Толоконникова и И. Г. Моисеева. Изменение окраски оперения у потомства кур в результате вливания им различных компонентов чужеродной крови 674

ЭКОЛОГИЯ

Г. Л. Шкорбатов и З. Т. Сало. О физиологической изменчивости популяций рыб в связи с температурой мест обитания 678

МИКРОБИОЛОГИЯ

Т. Б. Казанская и И. Г. Полтава. Некоторые данные о развитии Actinomyces Streptomycini на средах с дикарбоновыми кислотами 681

БИОХИМИЯ

Н. А. Андреева. Некоторые данные об обмене фолиевой кислоты в растениях 684

Р. С. Ушатинская. Активность цитохромоксидазы и сукциндегидразы у колорадского жука (Leptinotarsa decemlineata Say.) в преддиапаузный период и при наступлении диапаузы 687

БОТАНИКА

В. В. Скрипчинский. Биологические особенности и перспективы использования яровых и озимых форм многолетней ржи 691

ЗООЛОГИЯ

В. В. Барсуков. О гидродинамических качествах хвостового плавника атлантических зубаток (Anarhichadidae) 695

Стр.

З. С. Кауфман. Строение стигм многоножки Geophilus proximus C. L. Koch. (Chilopoda) 698

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Д. М. Штейнберг. Регенерация конечностей у палочников (Phasmodea) при гомопластических и ксенопластических трансплантациях 702

ЭМБРИОЛОГИЯ

Н. В. Попова-Латкина. О развитии вилочковой (зобной) железы в эмбриональном периоде у человека 705

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Е. Д. Логачев и Б. Р. Брускин. О гистологических изменениях кишечника домашних уток при инвазии скребня Polymorphus magnus Skrjabin, 1913 . . 709
Р. Е. Никитина. Явление каннибализма у клещей Argas persicus (Oken) 1818 711

CONTENTS

MATHEMATICS *Pages*

V. M. Babich. Elementary solutions of hyperbolic equations 479
N. K. Bari. On those subsequences of the partial sums of a trigonometric series which converge to zero 482
A. N. Bogaevskii. Computation of zonal spherical functions 484
I. G. Girsanov. Some topologies connected with Markoff process 488
V. P. Glushko. The first boundary value problem for elliptical equations that degenerat on manifolds 492
V. K. Ionin and G. D. Suvorov. On the components of the level sets of the function-distance to a plane continuum 496
M. A. Krasnosel'skii and P. E. Sobolevskii. Fractional powers of operators acting in Banach spaces 499
E. A. Leontovich. Certain analogies between algebraic curves and algebraic dynamic systems on a plane 503
L. G. Mikhailov. An investigation of the generalized Cauchy-Riemann system where the coefficients have first order singularities 507
A. B. Nersesian. Expansion in eigen-functions of an integro-differential equation having a lagging argument 511
E. T. Smorkachev. The plotting of local nomographs without recalibration 515
L. P. Starchenko. The construction of a quite uniformly distributed sequence 519

MECHANICS

S. N. Khrushchev. Vibrational parametric regulation 522

FLUID MECHANICS

A. G. Kulikovskii and G. A. Lubimov. Plain problems on a gas-ionizing shock wave in an electromagnetic field 525

PHYSICS

V. D. Bonch-Bruevich. Spectral representations of many-time temperature Green's functions 529
V. L. Broude and V. S. Medvedev. A new possibility of explaining the dependence of the quantum yield in luminescence on the exciting wavelength . . . 533
V. A. Labzin and V. I. Lichtman. Regularities in the creep of single zinc crystals in the presence of surface-active easily fusible metal melt 536
A. P. Komar, V. P. Savchenko and V. N. Shrednik. Electron auto-emission crystal images in the case of orderable alloys 540
A. L. Osherovich and G. M. Petelin. On measuring the life of the neon therms 3^1S_0, 3^3P_2, 3^3D_2, 3^1P_1 and 3_1D_2 by the method of delayed coincidences 544
S. V. Starodubtsev and K. V. Makarunas. Direct interaction mechanism in the $Li^6(\alpha, d)Be^8$ reaction 547

TECHNICAL PHYSICS

V. K. Kritskaia, G. V. Kurdiumov and Iu. A. Osipian. The nature of variations of Young's modulus in the thermal treatment of single-phase nickel allovs . . 550
V. N. Romanenko and V. I. Ivanov-Omskii. On the thermodynamics of the solid solutions of some semiconducting systems 553

CRYSTALLOGRAPHY *Pages*

N. N. Neronova and **N. V. Belov.** The symmetry of Rochelle salt dielectrics . . . 556

CHEMISTRY

N. V. Ageev, Ch. V. Kopetskii, E. M. Savitskii and **V. Sh. Shechtman.** Reactions of the VII-A subgroup elements with transition metals 559
N. V. Alekseev, J. I. Gerasimov and **A. M. Evseev.** An investigation of the structure of In_2Bi and InBi melts 563
A. A. Balandin, A. P. Rudenko and **G. Stegner.** Mechanism of carbonization in the dehydration of isopropyl alcohol on a copper-silicagel catalyst . . . 565
N. P. Grechkin and **G. S. Bobchenko.** Organophosphorus derivatives of ethylenimine. The diethylenamides of phosphorus acids 569
V. A. Izmailskii and **N. A. Kitrosskii.** Absorption spectra of molecular complexes formed by benzacridine and dibenzacridine derivatives 572
I. L. Knuniants, E. J. Pervova and **V. V. Tuleneva.** Perfluoroalkenylphosphinic esters 576
A. L. Liberman, O. V. Bragin, Chshan Min-nan and **B. A. Kazanskii.** The rate of C_5-dehydrocyclization of paraffins and alkylbenzenes as dependent on the time of contact and on temperature 578
A. V. Nikolaev. On the lower concentration boundary in the extraction of inorganic substances 582
A. D. Petrov and **S. I. Sadykh-Zade.** Addition of hydrosilanes to dimethylvinylethynylcarbinol and its cyanethylation product 584
A. S. Sadykov and **J. I. Pakanaev.** On the structure of $C_{15}H_{24}ON_2$ 588
V. I. Spitsyn and **M. P. Rubel.** On high-substitution salts of phosphomolybdic acid 590
J. Stradin, O. Neiland, J. Freimanis and **G. Vanag.** The infrared absorption and polarographic behaviour of 2-nitro-and 2-oxyiminoindandione-1,3 594
A. V. Topchiev, J. M. Paushkin and **A. A. Prokhorova.** Procedures for the production of triallylboron and trivinylboron 598
Iu. S. Shabarov, N. I. Vasiliev and **R. J. Levina.** Dibenzoyldiimide (azodibenzoyl) in diene synthesis 600

PHYSICAL CHEMISTRY

N. A. Bakh and **Tun Tian-chen.** Radiation oxidation of *n*-heptane and *n*-nonane as dependent on temperature 604
G. K. Boreskov. Relationship between the kinetic and thermodynamic isotopic effects and the reaction molecularity 607
Iu. K. Delimarskii and **A. V. Gorodyskii.** Kinetic relations in the polarography of melts 610
V. A. Kargin, S. J. Mirlina and **A. D. Antipina.** An investigation of the electrochemical properties and form of molecules in copolymeres of ethylenesulphonic acid and acrylic acid 614
A. I. Levin, M. E. Prostakov and **G. D. Susloparov.** Investigation of passivating layers on zinc by electron diffraction method 617
G. A. Martynov. On the equation of the phase transition curves 620
E. N. Paleolog, A. Z. Fedotova and **N. D. Tomashov.** Electrochemical processes on germanium electrodes in sulphuric acid solutions in the presence of oxidizers 623
A. I. Serbinov. On the estimation of the reactivity of explosives 627
Z. A. Sinitsina, Iu. D. Tsvetkov, Kh. S. Bagdasarian and **V. V. Voevodskii.** An investigation of a grafted polymerization on irradiated tephlone 631
A. F. Beliaev. The flameless-burning rate of smokeless powder as related to the kinetic constants of the latter 635

CHEMICAL TECHNOLOGY

Iu. G. Mamedaliev, G. M. Mamedaliev, G. N. Suleimanov and **D. D. Kichieva.** Catalytic reforming of fight oil obtained by pyrolysis of petroleum distillates 638

GEOLOGY

A. J. Krylov and **Iu. I. Silin.** The applicability of the argon method for age determination to the study of the migration of terrigenous deposits 642
N. V. Rengarten. Marine deposits in the roof of the Armavir series near the town Armavir 645

MINERALOGY

B. V. Chesnokov. Spectral absorption curves of some minerals stained by titanium. 647
R. M. Iashina. On a finding of eudialute in alkaline roks of South-East Tuva 650

GEOCHEMISTRY *Pages*

P.P. Voronkov. The main regularities of the hydrochemical formation of natural water reservoirs 654

OCEANOLOGY

G. M. Beliaev, J. A. Bershtein, V. G. Bogorov, N. G. Vinogradova, M. E. Vinogradova and **L. A. Senkevich.** A diagram of the vertikal biological zonality of the ocean 658
V. M. Koltun. Abyssal fauna of the Central Polar Basin 662
G. B. Udintsev. New data on the depths of oceanic troughs 666

PALEONTOLOGY

A. G. Vologdin. An upper cambrian coenosis of archaeocythidae corals in the Tannu-Ola mountain range, Tuva 670

GENETICS

Kh. F. Kushner, E. V. Tolokonnikova and **I. G. Moiseeva.** Colour variation of the feather in hen progeny in response to transfusion of different alien-blood components 674

ECOLOGY

G. L. Shkorbatov and **Z. T. Salo.** Physiological variation of fish populations as related to the temperature of their habitat 678

MICROBIOLOGY

T. B. Kazanskaia and **I. G. Poltava.** Some data on the development of Actinomyces streptomycini in media containing dicarboxylic acids 681

BIOCHEMISTRY

N. A. Andreeva. Some information on folic acid exchange in plants 684
R. S. Ushatinskaia. The activity of cytochromoxidase and succindehydrase in Leptinotarse decemlineata Say during the prediapause period and at the onset of diapause 687

BOTANY

V. V. Skripchinskii. Biological features and prospects of the utilization of spring and winter forms of perennial rye 691

ZOOLOGY

V. V. Barsukov. The hydrodynamic properties of the caudal fin in Anarhichadidae 695
Z. S. Kaufman. The structure of stigmas in Geophilus proximus C. L. Koch. (Chilopoda) 698

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

D. M. Steinberg. Regeneration of the extremities in Phasmodea when grafted homoplastically and xenoplastically 702

EMBRYOLOGY

N. V. Popova-Latkina. On the development of the thymus during the embryonic period in man 705

PARASITOLOGY

E. D. Logachev and **B. R. Bruskin.** Histological alterations in the intestine of domestic ducks when invaded with Polymorphus magnus Skrjabin, 1913 . . . 709
R. E. Nikitina. Cannibalism among Argas persicus (Oken) 1818 711

Т-12245 Подписано к печати 6/XI-59 г. Тираж 5100 экз. Заказ 2257
Формат бумаги 70 × 108¹/₁₆. Бум. л. 7¹/₂. Печ. л. 20,55+5 вклеек. Уч.-изд. л. 21,3

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

МАТЕМАТИКА

В. М. БАБИЧ

ОБ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕШЕНИЯХ ГИПЕРБОЛИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 11 VI 1959)

Рассмотрим гиперболическое по И. Г. Петровскому уравнение с аналитическими коэффициентами

$$Lu = \frac{\partial^n u}{\partial t^n} + \sum_{\substack{\Sigma k \leqslant n \\ k_0 < n}} a_{k_0 \ldots k_m} \frac{\partial^{k_0 + \ldots + k_m}}{\partial t^{k_0} \ldots \partial x_m^{k_m}} u = 0. \tag{1}$$

Элементарное решение для него определим обычным образом как обобщенную функцию x-в, зависящую от t как от параметра, при $t > t_0$ удовлетворяющую уравнению (1) и при $t = t_0$ начальным данным

$$h|_{t=t_0} = 0; \ldots; \left.\frac{\partial^{m-2} h}{\partial t^{m-2}}\right|_{t=t_0} = 0; \quad \left.\frac{\partial^{m-1} h}{\partial t^{m-1}}\right|_{t=t_0} = \delta(x - x^0). \tag{2}$$

Попытаемся для случая переменных коэффициентов построить элементарное решение так же, как это делается в случае постоянных коэффициентов ([1], гл. III, § 2). Разложим δ-функцию на плоские волны:

$$\begin{aligned} &\delta(x) = C_m \int_{|\omega|=1} \delta^{(m-1)}\left(\sum_{i=1}^{m} x_i \omega_i\right) d\omega, && m \text{ нечетно;} \\ &\delta(x) = C_m \int_{|\omega|=1} \frac{d\omega}{\left(\sum_{i=1}^{m} x_i \omega_i\right)^m}, && m \text{ четно} \end{aligned} \tag{3}$$

(C_m — числовой коэффициент; $|\omega| = 1$ — сфера $\sum_{i=1}^{m} \omega_i^2 = 1$; $d\omega$ — элемент ее поверхности).

Если бы удалось построить решение задачи Коши

$$L(h_\omega) = 0 \ (t > t_0); \quad h_\omega\Big|_{t=t_0} = \left.\frac{\partial h_\omega}{\partial t}\right|_{t=t_0} = \ldots = \left.\frac{\partial^{m-2} h_\omega}{\partial t^{m-2}}\right|_{t=t_0} = 0; \tag{4}$$

$$\left.\frac{\partial^{m-1} h_\omega}{\partial t^{m-1}}\right|_{t=t_0} = \begin{cases} C_m \delta^{(m-1)}\left(\sum_{i=1}^{m} (x_i - x_i^0)\,\omega_i\right), & m \text{ нечетно,} \\ C_m \dfrac{1}{\left(\sum_{i=1}^{m} (x_i - x_i^0)\,\omega_i\right)^m}, & m \text{ четно,} \end{cases}$$

то элементарное решение легко было бы получить интегрированием h_ω по сфере:

$$h = \int\limits_{|\omega|=1} h_\omega d\omega. \tag{5}$$

В случае постоянных коэффициентов решение задачи (4) легко построить при помощи плоских волн ([1]). В случае же переменных коэффициентов возможно построить решения, аналогичные плоским волнам.

Пусть $\gamma_{\omega j}$ $(j = 1, 2, \ldots, m)$ — решение уравнения характеристик уравнения (1), удовлетворяющее начальному условию $\gamma_{\omega j}|_{t=t_0} = \sum\limits_{i=1}^{m} (x_i - x_i^0)\,\omega_i$ (таких решений, различных и вещественных, вследствие гиперболичности уравнения (1) будет ровно m для любого $\vec{\omega}$).

Рассмотрим ряд

$$u_{\omega j} = \sum_{k=0}^{+\infty} u_{j\omega k}(t, x) f_k(\gamma_{\omega j}), \tag{6}$$

где f_0 — произвольная функция, а f_1, f_2,... — последовательные интегралы от нее. Если ряд (6) формально удовлетворяет уравнению (1), то мы будем называть его о б о б щ е н н о й п л о с к о й в о л н о й.

Среди обобщенных плоских волн существует обширный класс волн, для которых ряд (6) сходится в некоторой области и в смысле теории обобщенных функций удовлетворяет уравнению (1).

Можно удовлетворить данным Коши (4) суммой m обобщенных плоских волн

$$h_\omega = \sum_{j=1}^{m} u_{\omega j}, \tag{7}$$

после чего формула (5) дает аналитическое выражение для элементарного решения.

Элементарное решение уравнения (1) имеет особенности на характеристическом коноиде с вершиной в точке (t_0, x^0). Используя методы В. А. Боровикова ([2-4]), нетрудно исследовать поведение элементарного решения в окрестности регулярной точки характеристического коноида. Оно вполне аналогично случаю постоянных коэффициентов ([2-4]).

Все рассуждения без принципиальных изменений переносятся на случай линейных гиперболических систем типа Ковалевской, а также на систему уравнений динамики изотропного упругого тела (которая не является гиперболической по Петровскому, так как ее характеристическое уравнение имеет кратные корни).

Описанный способ позволяет построить элементарное решение только в малой окрестности поверхностей характеристического коноида. Применяя метод, указанный Адамаром, элементарное решение удается аналитически продолжить внутрь характеристического конуса (см. ([5]), п. 181). Элементарное решение будет таким образом построено во всякой полосе $t_0 \leqslant t \leqslant T$, если в ней поле бихарактеристик, с помощью которых строились функции γ_ω, регулярно.

Элементарные решения можно продолжить и за особые точки характеристического коноида. Вообще говоря, после перехода через особую точку элементарное решение меняет тип разрыва (например, разрыв типа δ-функции переходит в разрыв типа разрыва функции x^{-1} в окрестности нуля — см. ([6]), указанные там построения обобщаются на случай произвольного гиперболического уравнения второго порядка).

Построения элементарных решений можно провести и в случае достаточно гладких коэффициентов. Путь к этому фактически указан в работе ([7]). С помощью «отрезков» рядов типа (6) удается построить обобщенную функцию h^*, удовлетворяющую начальным данным (2), но не уравнению (1), а уравнению

$$Lh^* = F,$$

где функция F достаточно гладка. Если теперь искать элементарное решение в виде $h = h^* + v$, то v должно удовлетворять нулевым начальным условиям и уравнению $Lv = -F$.

Существование, единственность и достаточная гладкость такого v следуют из общих теорем теории гиперболических уравнений. Все особенности элементарного решения содержатся в функции h^*. Исследовать эти особенности можно точно так же, как в аналитическом случае.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность В. А. Боровикову, предоставившему мне возможность ознакомиться с его диссертацией, что оказало мне большую помощь при написании настоящей работы и работы ([6]).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
26 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов, Обобщенные функции и действия над ними, в. 1, М., 1958. [2] В. А. Боровиков, Диссертация, МГУ, 1958. [3] В. А. Боровиков, ДАН, 119, № 3 (1958). [4] В. А. Боровиков, ДАН, 106, № 4 (1956). [5] J. Hadamard, Lectures on the Cauchy's Problem..., New Haven,1923;Le Problème de Cauchy, Paris, 1932. [6] В. М. Бабич, Уч. зап. ЛГУ, Динамические задачи теории упругости, в. VI (1958). [7] R. Courant, A. Lax, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, (42) 872 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

МАТЕМАТИКА

Н. К. БАРИ

О СХОДЯЩИХСЯ К НУЛЮ ПОДПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЯХ ЧАСТНЫХ СУММ ТРИГОНОМЕТРИЧЕСКОГО РЯДА

(Представлено академиком И. Н. Векуа 13 VII 1959)

В. Я. Козлов (1) доказал существование тригонометрического ряда

$$\sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin nx, \quad \sum_{n=1}^{\infty} b_n^2 > 0, \tag{1}$$

обладающего свойством: найдется подпоследовательность $S_{n_k}(x)$ частных сумм этого ряда, сходящаяся к нулю всюду на $0 \leqslant x \leqslant \pi$ при $k \to \infty$, и притом равномерно на $(\delta, \pi - \delta)$, каково бы ни было $\delta > 0$.

Возникает вопрос, с какой скоростью должна стремиться в бесконечность последовательность чисел n_k, чтобы построение такого ряда было возможно. Из доказательства теоремы В. Я. Козлова нельзя сделать никаких заключений о скорости, с которой в его примере $n_k \to \infty$. Из классических результатов по проблеме единственности разложения функции в тригонометрический ряд следует только, что случай $n_k = k$ невозможен; сравнительно легко доказать, что невозможен и случай $n_{k+1} - n_k < C$ $(k = 1,2,\ldots)$. Нам кажется, что необходимым условием для существования ряда указанного вида является требование $n_{k+1}/n_k \to \infty$ при $k \to \infty$. Доказать это пока не удалось, но имеет место следующая теорема:

Теорема. *Пусть* $g(k) \uparrow \infty$, *но в остальном произвольна. Существует тригонометрический ряд* (1), *для которого* $S_{n_k}(x) \to 0$ *всюду при* $k \to \infty$, *и притом равномерно на* $[\delta, \pi]$ *при любом* $\delta > 0$, *тогда как* $\frac{n_{k+1}}{n_k} \leqslant g(k)$ *для* $k \geqslant k_0$, *где* k_0 — *некоторое число, не зависящее от* δ.

Доказательство основано на двух леммах:

Лемма 1. *Пусть* δ *любое,* $0 < \delta < \pi$ *и* $T_n(x)$ — *любой нечетный тригонометрический полином порядка* n. *Для любого натурального* p *найдется функция* $H(x)$, *обладающая свойствами:*

1) $H(x)$ *нечетная;* $H(x) = 0$ *на* $[\delta, \pi]$;

2) *первые* n *коэффициентов Фурье у* $H(x)$ *и* $T_n(x)$ *одинаковы;*

3) $H(x)$ *имеет непрерывные производные до порядка* p *включительно;*

4) *если* $p = 2n$, *то* $H(x)$ *можно выбрать так, чтобы*

$$\| H(x) \| \leqslant K^n \left(\frac{1}{\theta}\right)^{2n} \| T_n(x) \|,$$

где $\theta = \delta/\pi$; K — *абсолютная константа* (*норма берется в пространстве* $C[-\pi, \pi]$).

И. Е. Гоппенгауз доказал *, что существует функция $H(x)$, обладающая двумя первыми свойствами леммы 1 и притом бесконечно дифференцируемая; однако для нас наличие всех производных бесполезно, напротив,

* Доклад на семинаре в Московском университете весной 1959 г.

очень важно свойство 4), и мы не знаем, выполняется ли оно для построенной И. Е. Гоппенгаузом функции, поэтому наше построение совершенно другое.

Следующая лемма, как нам кажется, представляет интерес не только для доказательства сформулированной нами теоремы.

Лемма 2. *Пусть* ε *и* δ *любые, лишь бы* $\varepsilon > 0$ *и* $0 < \delta < \pi$; $T_n(x)$ — *произвольный нечетный тригонометрический полином порядка* n. *Существует абсолютная константа* B *такая, что если* $\theta = \delta/\pi$; $\eta = \theta^2/B$ *и* ν *удовлетворяет неравенству*

$$\left(\frac{n}{\nu\eta}\right)^{2n} < \frac{\varepsilon}{\|T_n(x)\|},$$

то найдется нечетный тригонометрический полином $Q(x)$ *порядка* $2\nu - 1$, *у которого*:

1) *первые* n *коэффициентов Фурье* $Q(x)$ *те же, что у* $T_n(x)$;

2) $|Q(x)| < \varepsilon$ *на* $[\delta, \pi]$;

3) $\|Q(x)\| \leqslant \left(\frac{1}{\eta}\right)^n \|T_n(x)\|$.

Опираясь на указанные две леммы и подбирая числа n_k по индукции, мы строим ряд, обладающий нужными свойствами.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Я. Козлов, Матем. сборн., 26 (68), 351 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

МАТЕМАТИКА

А. Н. БОГАЕВСКИЙ

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЗОНАЛЬНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 8 VII 1959)

В настоящей статье дается явное выражение для зональных сферических функций однородного симметрического пространства $M = SU(n)/SO(n)$. Группой движений пространства M является $SU(n)$ — унитарно-унимодулярная группа n-го порядка, стационарной подгруппой — ортогональная группа $SO(n)$.

Задача ставится следующим образом. В произвольном неприводимом линейном представлении группы $SU(n)$ рассматривается инвариантный относительно $SO(n)$ вектор ξ (если он существует). Будем вращать этот вектор преобразованиями из $SU(n)$. «Косинус угла поворота» (скалярное произведение повернутого вектора на исходный) вектора ξ и есть зональная сферическая функция пространства M. Конечно, в пространство представления должна быть введена инвариантная относительно $SU(n)$ унитарная метрика.

В [1] изучены неприводимые линейные представления вещественной унимодулярной группы порядка n, точнее, ее алгебры K (алгебры матриц со следом нуль). Приведем необходимые результаты этой статьи.

Обозначим через e_{ij} матрицу, у которой на пересечении i-й строки и j-го столбца стоит 1, а остальные элементы равны нулю. Алгебра K есть линейная оболочка матриц (векторов алгебры):

$$\alpha_{ij} = e_{ii} - e_{j+1,\,j+1}; \quad e_{\alpha_{ij}} = e_{ij+1}, \quad e_{-\alpha_{ij}} = e_{j+1,\,i} \quad (i \leqslant j;\ i, j = 1, \ldots, n-1).$$

Векторы $\alpha_{ij}, -\alpha_{ij}$ суть корни, их линейная оболочка H — картановская подалгебра, $e_{\alpha_{ij}}, e_{-\alpha_{ij}}$ — корневые векторы простой алгебры K. Векторы $\alpha_i = \alpha_{ii}$ (простые положительные корни) образуют базис в H. Векторы $\alpha_{ij}, e_{\alpha_{ij}}, e_{-\alpha_{ij}}$ можно получить многократной коммутацией из $e_{\alpha_i}, e_{-\alpha_i}$ *.

В пространстве представления алгебры K строится базис, состоящий из весовых векторов $\xi(E)$, где E — треугольная матрица:

$$E = \begin{pmatrix} s_{01} & s_{02} & \ldots & s_{0n} \\ & s_{12} & \ldots & s_{1n} \\ & & \ddots & \vdots \\ & & & s_{n-1,\,n} \end{pmatrix}$$

с целыми неотрицательными элементами, удовлетворяющими условиям:

$$s_{i-1,\,j-1} \geqslant s_{ij} \geqslant s_{i-1,\,j}, \tag{1}$$

$s_{0j} = p_j$ (p_j — картановские координаты веса представления).

Каждой такой матрице соответствует базисный вектор $\xi(E)$, а размерность пространства представления совпадает с числом матриц, удовлетворяющих условиям (1).

---

* Подробнее об этом см. [1,3].

В этом базисе неприводимое инфинитезимальное представление унимодулярной группы (представление алгебры K) имеет вид

$$e_{\alpha_i}\xi(E) = \sum_{\nu=i+1}^{n} B_\nu^i(E)\,\xi(E_\nu'^i); \quad e_{-\alpha_i}\xi(E) = \sum_{\nu=i+1}^{n} A_\nu^i(E)\,\xi(E_\nu''^i), \tag{2}$$

где *

$$E_\nu'^i = \begin{pmatrix} s_{01} & & & & s_{0n} \\ & \ddots & & & \vdots \\ & & s_{i,\,i+1}\cdots s_{i\nu}-1\cdots s_{in} & & \vdots \\ & & & \ddots & \vdots \\ & & & & s_{n-1,\,n} \end{pmatrix}; \quad E_\nu''^i = \begin{pmatrix} s_{01} & & & & s_{0n} \\ & \ddots & & & \vdots \\ & & s_{i\,i+1}\cdots s_{i\nu}+1\cdots s_{in} & & \vdots \\ & & & \ddots & \vdots \\ & & & & s_{n-1,\,n} \end{pmatrix};$$

$$B_\nu^q(E) = (s_{q\nu} - s_{q-1,\,\nu}) \prod_{i=q+2}^{\nu-1} \frac{s_{q+1,\,i} - s_{q\nu} + \nu - i + 1}{s_{qi} - s_{q\nu} + \nu - i + 1} \times$$

$$\times \prod_{i=q+1}^{\nu-1} \frac{s_{q-1,\,i} - s_{q\nu} + \nu - i}{s_{qi} - s_{q\nu} + \nu - i} \frac{s_{q-1,\,q} - s_{q\nu} + \nu - q}{s_{q,\,q+1} - s_{q\nu} + \nu - q} \quad (\nu \geqslant q+2);$$

$$B_{q+1}^q(E) = (s_{q,\,q+1} - s_{q-1,\,q+1})(s_{q-1,\,q} - s_{q,\,q+1} + 1);$$

$$A_\nu^q(E) = (s_{q+1,\,\nu} - s_{q\nu}) \prod_{i=\nu+1}^{n} \frac{s_{q\nu} - s_{q+1,\,i} + i - \nu}{s_{q\nu} - s_{qi} + i - \nu} \frac{s_{q\nu} - s_{q-1,\,i} + i - \nu + 1}{s_{q\nu} - s_{qi} + i - \nu + 1}$$

$$(\nu \geqslant q+2);$$

$$A_{q+1}^q(E) = \prod_{i=q+2}^{n} \frac{s_{q,\,q+1} - s_{q+1,\,i} + i - q - 1}{s_{q,\,q+1} - s_{qi} + i - q - 1} \frac{s_{q,\,q+1} - s_{q-1,\,i} + i - q}{s_{q,\,q+1} - s_{qi} + i - q}.$$

Выражений (2) достаточно для характеристики представления, так как вся алгебра K натянута на коммутаторы из e_{α_i}, $e_{-\alpha_i}$.

Впервые эти результаты в несколько ином виде были получены И. М. Гельфандом и М. Л. Цейтлиным (²).

Отсюда легко получаются все неприводимые представления унитарно-унимодулярной группы $SU(n)$, точнее, ее алгебры — алгебры антиэрмитовых матриц со следом нуль. Именно, образы косых матриц мы оставляем без изменения, а образы симметрических матриц домножаем на i.

Будем строить метрику в пространстве представления группы $SU(n)$.

Рассмотрим произвольное линейное пространство L с действующей в нем линейной группой G. Чтобы ввести в L метрику, инвариантную относительно G, достаточно найти билинейную положительно-определенную (и вообще удовлетворяющую обычным аксиомам скалярного произведения) функцию (x, y), $x, y \in L$, подчиняющуюся условию

$$(\delta x, y) + (x, \delta y) = 0 \tag{3}$$

для любого инфинитезимального преобразования δ группы G.

В нашем случае для составления условий (3) достаточно в качестве бесконечно малых преобразований группы $SU(n)$ взять антиэрмитовы матрицы $\underset{p}{\delta} = e_{\alpha_p} - e_{-\alpha_p}$ и $\underset{p}{\gamma} = i(e_{\alpha_p} + e_{-\alpha_p})$ $(p = 1, \ldots, n-1)$.

Действительно, вся алгебра антиэрмитовых матриц с нулевым следом есть линейная оболочка с вещественными коэффициентами многократных коммутаторов, составленных из $\underset{p}{\delta}$ и $\underset{p}{\gamma}$. С другой стороны, если (3) удовлетворяется для двух преобразований δ и γ, то оно удовлетворяется как следствие для их коммутатора.

---

* Предполагается, что $\xi(E) = 0$, если E не удовлетворяет (1).

Используя формулы (2), записываем условия (3) в базисе $\{\xi(E)\}$ для операторов $\overset{\delta}{i}$, $\overset{\gamma}{i}$, в результате чего получаем систему уравнений на скалярные произведения базисных векторов:

$$\sum_{\nu=i+1}^{n} [B_\nu^i(E)(\xi(E'^i_\nu), \xi(\mathscr{E})) - A_\nu^i(\mathscr{E})(\xi(E), \xi(\mathscr{E}''^i_\nu))] = 0, \quad i = 1, \ldots, n-1.$$

Решение этой системы

$$(\xi(E), \xi(\mathscr{E})) = 0 \quad \text{при } E \neq \mathscr{E};$$

$$\xi^2(E) = \prod_{i=1}^{n-1} \frac{(s_{1,\,i+1} - s_{0,\,i+1})!}{(s_{i-1,\,i} - s_{i,\,i+1})!} \prod_{\substack{i,\,j \\ n \geqslant j \geqslant i+2 \geqslant 3}} \left[\frac{(s_{i+1,\,j} - s_{ij})!}{(s_{i-1,\,i} - s_{ij} + j - i - 1)!} \times \right.$$

$$\left. \times \prod_{k=i+2}^{j-1} \frac{(s_{i+1,\,k} - s_{0j} + j - k)!}{(s_{i+1,\,k} - s_{ij} + j - k)!} \prod_{k=i+1}^{j-1} \frac{(s_{ik} - s_{ij} + j - k)!\,(s_{ik} - s_{ij} + j - k - 1)!}{(s_{ik} - s_{0j} + j - k)!\,(s_{i-1,\,k} - s_{ij} + j - k - 1)!} \right].$$

Этим введена метрика в пространство представления унитарно-унимодулярной группы $SU(n)$. При этом базис $\{\xi(E)\}$ — ортогональный.

Далее ищем вектор ξ, инвариантный относительно $SO(n)$. Достаточно потребовать, чтобы он удовлетворял условию $\overset{\delta}{i}\xi = 0$ $(i = 1, \ldots, n-1)$, так как вся алгебра косых матриц (соответствующая группе $SO(n)$) есть линейная оболочка коммутаторов $\overset{\delta}{i}$.

Записывая искомый вектор ξ в виде разложения по базису $\{\xi(E)\}$ с неопределенными коэффициентами:

$$\xi = \sum_E C(E)\,\xi(E)$$

и снова пользуясь формулами (2), получаем следующую систему уравнений на $C(E)$:

$$\sum_{\nu=i+1}^{n} [B_\nu^i(E''^i_\nu)\,C(E''^i_\nu) - A_\nu^i(E'^i_\nu)\,C(E'^i_\nu)] = 0, \quad i = 1, \ldots, n-1.$$

Решение этой системы *

$$C(E) = \prod_{i=1}^{n-1} \frac{(s_{i-1,\,i} - s_{i,\,i+1} - 1)!!}{(s_{1,\,i+1} - s_{0,\,i+1})!!} \prod_{\substack{i,\,j \\ n \geqslant j \geqslant i+2 \geqslant 3}} \left[\frac{(s_{i-1,\,i} - s_{ij} + j - i - 2)!!}{(s_{i+1,\,j} - s_{ij})!!} \times \right.$$

$$\times \prod_{k=i+2}^{j-1} \frac{(s_{i+1,\,k} - s_{ij} + j - k - 1)!!}{(s_{i+1,\,k} - s_{0j} + j - k - 1)!!} \times$$

$$\left. \times \prod_{k=i+1}^{j-1} \frac{(s_{ik} - s_{0j} + j - k - 1)!!\,(s_{i-1,\,k} - s_{ij} + j - k - 2)!!}{(s_{ik} - s_{ij} + j - k - 1)!!\,(s_{ik} - s_{ij} + j - k - 2)!!} \right],$$

если все элементы матрицы E четные, либо все нечетные, и

$$C(E) = 0$$

в противном случае

Следствие. Инвариантный относительно $SO(n)$ вектор существует тогда и только тогда, когда картановские координаты p_i веса представления либо все четные, либо все нечетные.

Максимальная абелева подалгебра $\mathfrak{A}$, входящая в ортогональное дополнение алгебры $SO(n)$ в алгебре $SU(n)$, есть алгебра диагональных антиэрмитовых матриц со следом нуль, а ее базис образуют векторы $i\alpha_p$.

* По определению $(-1)!! = 0!! = 1$.

Любой элемент a этой алгебры ($a \in \mathfrak{A}$) задается $n-1$ параметрами, а именно, коэффициентами $a_1, \ldots, a_{n-1}$ разложения по базису

$$a = i \sum_{p=1}^{n-1} a_p \alpha_p .$$

$a_1, \ldots, a_{n-1}$ (по модулю 2π) служат параметрами и для соответствующих элементов абелевой группы $\mathfrak{A}$ *.

Имеет место формула

$$\alpha_p \xi(E) = F(p, E)\, \xi(E),$$

где

$$F(p, E) = \sum_{k=p+2}^{n} s_{p+1,\,k} - 2 \sum_{k=p+1}^{n} s_{pk} + \sum_{k=p}^{n} s_{p-1,\,k}.$$

Вычисляя отсюда конечные преобразования представления абелевой подгруппы $\mathfrak{A}$, действуя ими на (пронормированный) вектор ξ и беря скалярное произведение повернутого вектора на исходный, легко получаем следующее выражение для зональной сферической функции $\varphi(a_1 \ldots a_{n-1})$ на поверхности, порождаемой из исходной точки группой $\mathfrak{A}$:

$$\varphi(a_1 \ldots a_{n-1}) = \frac{\sum_E \left\{ C^2(E)\, \xi^2(E) \exp\left[i \sum_{p=1}^{n-1} a_p F(p, E) \right] \right\}}{\sum_E C^2(E)\, \xi^2(E)} .$$

Любую точку пространства $M = SU(n)/SO(n)$ преобразованием стационарной подгруппы $SO(n)$ можно перевести в точку поверхности, порождаемой группой $\mathfrak{A}$; значение φ при этом не меняется.

Аналогичная задача рассматривалась в ([4]) для однородного симметрического пространства $\mathfrak{M}^{+}_{n,k}$ ($n \geqslant 2k$) — многообразия k-мерных подпространств n-мерного комплексного пространства (комплексное пространство Грассмана). Группой движений $\mathfrak{M}^{+}_{n,k}$ является $SU(n)$, стационарной подгруппой — подгруппа $SU(n)$, оставляющая инвариантным некоторое k-мерное подпространство.

В заключение приведем пример.

Пример. $M = SU(3)/SO(3)$, картановские координаты веса представления $p_1 = 4$, $p_2 = 2$, $p_3 = 0$. Пространство представления 27-мерно, метрика в нем

$$\xi_1^2 = \frac{1}{480},\ \xi_2^2 = \frac{1}{120},\ \xi_3^2 = \frac{1}{36},\ \xi_4^2 = \frac{1}{30},\ \xi_5^2 = \frac{1}{120},\ \xi_6^2 = \frac{1}{5},\ \xi_7^2 = \frac{2}{15},\ \xi_8^2 = \frac{24}{5}$$

(мы вычислили скалярные квадраты только для тех базисных ξ_i, по которым разлагается ξ).

Инвариантный относительно $SO(3)$ вектор

$$\xi = 8\xi_1 + 4\xi_2 + 2\xi_3 + 2\xi_4 + 4\xi_5 + \frac{2}{3}\xi_6 + \xi_7 + \frac{1}{6}\xi_8.$$

Зональная сферическая функция:

$$\varphi(a_1, a_2) = \frac{4}{15}\cos(2a_1 + 2a_2) + \frac{4}{15}\cos(2a_1 - 4a_2) + \frac{4}{15}\cos(4a_1 - 2a_2) + \frac{1}{5}.$$

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. И. Кац, Житомирський держ. пед. інст. ім. Ів. Франко, Наук. зап, **3**, сер. фіз.-мат. (1957). [2] И. М. Гельфанд, М. Л. Цейтлин, ДАН, **71**, № 5, 825 (1950). [3] Е. Б. Дынкин, Усп. матем. наук, **2**, в. 4, 59 (1947). [4] Ф. А. Березин, Ф. И. Карпелевич, ДАН, **118**, № 1, 9 (1958).

* Максимальную абелеву подгруппу и соответствующую ей алгебру мы обозначили одной и той же буквой $\mathfrak{A}$.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

МАТЕМАТИКА

И. Г. ГИРСАНОВ

О НЕКОТОРЫХ ТОПОЛОГИЯХ, СВЯЗАННЫХ С МАРКОВСКИМ ПРОЦЕССОМ

(Представлено академиком П. С. Александровым 23 VI 1959)

1. В общем определении однородного марковского процесса $X = \{x_t(\omega), \zeta, \mathcal{M}_t^s, \mathbf{P}_x\}$ [1] предполагается лишь выделение в фазовом пространстве E некоторой σ-алгебры $\mathcal{B}$ измеримых подмножеств E и измеримость $x_t(\omega)$ и $\mathbf{P}_x$. В конкретных задачах бывает очень полезно иметь в пространстве E топологию $\mathcal{T}$, связанную с X; один из способов введения по X топологии в E указан в [2]; в настоящей заметке излагаются другие подходы к этой задаче.

Для всякого множества $\mathcal{A}$ функций на E мы будем обозначать $\mathcal{T}_{\mathcal{A}}$ слабейшую топологию в E, в которой все $f \in \mathcal{A}$ непрерывны, а через $C_{\mathcal{T}}$ — множество ограниченных $\mathcal{T}$-непрерывных функций. Через B мы обозначим множество ограниченных $\mathcal{B}$-измеримых функций на E. Очевидно, что B — коммутативное кольцо относительно поточечного умножения, замкнутое в сильной топологии. По полугруппе T_t операторов, порожденной X в B, выделяются два подпространства B_0 и $\widetilde{B}_0$, где $f \in B_0$, если $T_t f$ сильно непрерывна по t, и $f \in \widetilde{B}_0$, если $T_t f$ слабо непрерывна по t*.

2. Оказывается, что каждое из подпространств B_0 и $\widetilde{B}_0$ содержит по одному максимальному сильно замкнутому подкольцу, которые мы обозначим H_0 и $\widetilde{H}_0$ соответственно.

Предложение 1. *Пусть* $f \in B$, $\eta_t = f(x_t(\omega))$. *Тогда*:

1) *Для того чтобы* f^n *принадлежали* $\widetilde{B}_0$ *при* $n = 1, 2, \ldots$, *необходимо и достаточно, чтобы процесс* η_t *был стохастически непрерывен при любом начальном распределении.*

2) *Для того чтобы* f^n *принадлежали* B_0 *при* $n = 1, 2, \ldots$, *необходимо и достаточно, чтобы* η_t *был стохастически непрерывен справа равномерно по всем начальным распределениям***.

Следствие 1. Пусть $\mathbf{P}_x(\zeta > 0) \equiv 1$, тогда $1 \in \widetilde{H}_0$.

Следствие 2. Пусть $\lim\limits_{t \to 0} \inf\limits_{x} \mathbf{P}_x(\zeta > t) = 1$ ***, тогда $1 \in H_0$.

Кольца H_0 и $\widetilde{H}_0$ доставляют две естественные топологии в E: слабую $\mathcal{T}_{H_0}$ и сильную $\mathcal{T}_{\widetilde{H}_0}$. Очевидно, что $\mathcal{T}_{\widetilde{H}_0}$ мажорирует $\mathcal{T}_{H_0}$ [3]. По кольцу

---

* Под сильной топологией мы понимаем топологию, порожденную равномерной на E сходимостью, под слабой — топологию, порожденную ограниченной сходимостью в точках E.

** Т. е. $\mathbf{P}_\mu(|\eta_t - \eta_0| > \varepsilon) \to 0$ при $t \to 0$ равномерно по μ.

*** Это ограничение является неестественным; Волконский показал, что во всех случаях, когда $\mathbf{P}_x(\zeta > 0)$, можно построить по X необрывающийся надпроцесс X' (т. е. такой, что $\mathbf{P}'_x(\zeta = \infty) \equiv 1$).

H_0 в E естественно ввести слабейшую равномерную структуру $\mathcal{U}_{H_0}$, в которой все функции из H_0 равномерно непрерывны ([3]). При этом $\widetilde{H}_0$ совпадает с $C_{\mathcal{T}_{\widetilde{H}_0}} \cap B$, а H_0 оказывается кольцом всех измеримых $\mathcal{U}_{H_0}$-равномерно непрерывных функций.

Наряду с $\widetilde{H}_0$ и H_0 можно рассматривать кольца $\widetilde{H}_1$ и H_1, относя f к $\widetilde{H}_1$, если $f[x_t(\omega)]$ с вероятностью 1 непрерывен справа при любом начальном распределении, и к H_1, если непрерывность равномерна по начальным распределениям; эта конструкция доставляет еще две топологии $\mathcal{T}_{\widetilde{H}_1}$ и $\mathcal{T}_{H_1}$, причем известны примеры, когда $\mathcal{T}_{H_0}$ сильнее $\mathcal{T}_{H_1}$ и $\mathcal{T}_{\widetilde{H}_0}$ сильнее $\mathcal{T}_{\widetilde{H}_1}$; по H_1 можно также построить равномерную структуру $\mathcal{U}_{H_1}$*. Мы скажем, что X слабо непрерывен справа при $t=0$ в топологии $\mathcal{T}$, если для каждого $x \in E$ и $\mathcal{T}$-открытого U, содержащего x:

$$\mathbf{P}_x\{\tau_{E \setminus U}(\omega) > 0\} = 1,$$

где $\tau_\Gamma(\omega) = \inf\{t : t > 0,\ x_t \in \Gamma\}$. Для точек x, имеющих счетную фундаментальную систему окрестностей, из этого следует, что $x_t \to x$ при $t \to 0$ $\mathbf{P}_x$-почти наверное; в общем случае это не так, как показывает пример броуновского движения в «естественной топологии» ([2]).

Отнесем топологию $\mathcal{T}$ на E к классу $\mathfrak{T}_0$, если базу ее образуют множества $\{x : f(x) < c,\ f \in B \cap C_{\mathcal{T}}\}$; пусть $\mathfrak{T}_1$ — подкласс $\mathfrak{T}_0$, состоящий из тех $\mathcal{T}$, в которых X стохастически непрерывен справа при $t=0$ и любой начальной точке x, а $\mathfrak{T}_2$ — подкласс $\mathfrak{T}_1$, состоящий из тех $\mathcal{T}$, в которых X слабо непрерывен справа при $t=0$.

Предложение 2.

$$\mathcal{T}_{\widetilde{H}_0} = \sup_{\mathcal{T} \in \mathfrak{T}_1} \mathcal{T}, \qquad \mathcal{T}_{\widetilde{H}_1} = \sup_{\mathcal{T} \in \mathfrak{T}_2} \mathcal{T}.$$

Аналогичное предложение может быть сформулировано и для равномерных структур $\mathcal{U}_{H_0}$ и $\mathcal{U}_{H_1}$.

Топологию E по X можно вводить и непосредственным указанием фундаментальной системы открытых множеств.

Определение 1. Назовем множество G $\widetilde{\mathcal{T}}_0$-открытым, если для любого $x_0 \in G$ найдется $G_x \in \mathcal{B}$, $x \in G_x \subset G$, такое, что при $y \in G_x$

$$\lim_{t \to 0} \mathbf{P}_y\{x_t(\omega) \in G_x\} = 1.$$

Определение 2. Назовем $V \in E \times E$ элементом фундаментальной системы окружений $\mathcal{U}_0$, если для каждого $x \in E$ найдется $G_y \in \mathcal{B}$ такое, что $(x, G_x) \in V$ и

$$\lim_{t \to 0} \inf_x \mathbf{P}_x\{x_t(\omega) \in G_x\} = 1.$$

Замена требования $x_t(\omega) \in G_x$ на $x_u(\omega) \in G_x$, $0 \leqslant u \leqslant t$, приводит к топологии $\widetilde{\mathcal{T}}_1$ и равномерной структуре $\mathcal{U}_1$, обобщающим $\mathcal{T}_{\widetilde{H}_1}$ и $\mathcal{U}_{H_1}$. Определение $\widetilde{\mathcal{T}}_1$ совпадает с определением «естественной топологии» в ([2]); очевидно: что $\widetilde{\mathcal{T}}_0$ мажорирует $\widetilde{\mathcal{T}}_1$ и $\widetilde{\mathcal{T}}_1$ мажорирует $\mathcal{T}_{H_1}$; известны примеры строгого неравенства.

3. Отнесем $\mathcal{T}$ к $\mathfrak{T}_f$, если $T_t C_{\mathcal{T}} \cap B \subset C_{\mathcal{T}}$, и к $\mathfrak{T}_\sigma$, если $\mathcal{B}$ порождается множествами вида $\{x : f(x) < c,\ f \in C_{\mathcal{T}} \cap B\}$. Несущественные уточнения доказательства, данного в ([4]), показывают, что справедлива следующая теорема.

---

* Заметим, что $\mathcal{T}_{\widetilde{H}_0}$ и $\mathcal{T}_{H_0}$ не меняются от замены процесса на стохастически эквивалентный; напротив, $\mathcal{T}_{H_1}$ и $\mathcal{T}_{\widetilde{H}_1}$ могут при этом измениться.

Теорема 1. *Пусть X — процесс на E и пусть на E можно ввести топологию $\mathcal{T} \in \mathfrak{T}_2 \cap \mathfrak{T}_f \cap \mathfrak{T}_\sigma$. Тогда X обладает расширенным марковским свойством* *.

Мы будем называть H-процессами процессы, удовлетворяющие условиям $1^0 - 3^0$:

1^0. X обладает «расширенным марковским свойством».

2^0. Для всякого $A \in \mathcal{B}$

$$\{\tau_A(\omega) \leqslant t < \zeta\} \subset \overline{\mathcal{N}}_{t+0}.$$

3^0. Для всякой $\tau_A(\omega)$ и любого начального распределения существует невозрастающая последовательность $\tau_n(\omega)$ не зависящих от будущего случайных величин, такая, что

$$x_{\tau_n}(\omega) \in A, \quad \tau_A(\omega) = \lim_{n\to\infty} \tau_n(\omega)$$

почти наверное**.

Предложение 3. *Если X — H-процесс, то $\mathcal{T}_{\widetilde{H}_0} = \mathcal{T}_{\widetilde{H}_1}$, $\mathcal{U}_{\widetilde{H}_0} = \mathcal{U}_{\widetilde{H}_1}$; если $\mathcal{T}_0$ регулярна, то $\mathcal{T}_0 = \mathcal{T}_1$.*

Если f $\mathcal{T}_{H_0}$-непрерывна и, следовательно, процесс $f(x_t(\omega))$ непрерывен при $t = 0$, то, повторяя рассуждения Дуба ([6]), получаем из $1^0 - 3^0$:

Предложение 4. *Если X — H-процесс, то для $\mathcal{T}_{\widetilde{H}_0}$-непрерывности $\mathcal{B}$-измеримой функции f необходимо и достаточно, чтобы процесс $f(x_t)$ был непрерывен справа при любом начальном распределении.*

Теорема 2. *Пусть X — H-процесс. Для $\mathcal{T}_{\widetilde{H}_0}$-непрерывности в точке x функции $f \in B$ необходимо и достаточно, чтобы для любой последовательности не зависящих от будущего величин $\tau_n(\omega)$, стремящихся к нулю $\mathbf{P}_x$-почти наверное:*

$$\lim_{n\to\infty} \mathbf{M}_x [f(x_{\tau_{n(\omega)}}(\omega))] = f(x).$$

Следствие. Пусть $f \in C_{\mathcal{T}_{H_0}} \cap B$, $\tau(\omega)$ — не зависящая от будущего случайная величина такая, что для $\tau_n(\omega) \downarrow 0$ $\mathbf{P}_x$-почти наверное, $\theta_{\tau_n}\tau \xrightarrow[n\to\infty]{} \tau$ $\mathbf{P}_x$-почти наверное. Тогда $\mathbf{M}_x f[x_{\tau(\omega)}(\omega)]$ $\mathcal{T}_{H_0}$-непрерывна в точке x.

При $\tau = t$ отсюда следует, что $\mathcal{T}_{\widetilde{H}_0} \in \mathfrak{T}_f$***, при $\tau = \tau_A(\omega)$ — непрерывность решения первой краевой задачи $\varphi(x) = \mathbf{M}_x f(x_{\tau_A}(\omega))$ (отметим, что во всех регулярных относительно A точках x **** $\varphi(x) = f(x)$). $\mathcal{T}_{\widetilde{H}_0}$-непрерывны потенциалы ограниченных функций для широкого класса подпроцессов, в частности все функции $f = R_\lambda g$, где $g \in B$, R_λ — резольвента полугруппы T_t. Непрерывной же оказывается функция

$$Q_A(x) = \mathbf{M}_x e^{-\tau_A} \chi_A(x_{\tau_A(\omega)}(\omega)),$$

если A $\mathcal{T}_1$-замкнуто и все точки A регулярны относительно A.

Предложение 5. *Пусть X — H-процесс. Если $\mathcal{A}$ — система замыканий $\mathcal{T}_{\widetilde{H}_0}$-открытых множеств, то множества $U_{A,c} = \{x: Q_A(x) < c, A \in \mathcal{A}\}$*

---

* Т. е. является строго марковским и $\overline{\mathcal{N}}_{t+0} \subset \mathcal{M}_t$, иначе говоря, всякая не зависящая от отдаленного будущего случайная величина не зависит от будущего ([1,4]).

** Этими свойствами обладают процессы, введенные в ([5]) гипотезой (А), названные в ([2]) «стандартными процессами».

*** Независимо от автора этот результат другими методами был получен М. Шуром.

**** Т. е. таких, что $\mathbf{P}_x\{\tau_A = 0\} = 1$.

образуют базу топологии $\mathfrak{T}_{\tilde{H}_0}$. Если $\tilde{\mathfrak{T}}_1$ регулярна и $\mathcal{A}$ — система замыканий $\tilde{\mathfrak{T}}_1$-открытых множеств, то $U_{A,\varepsilon}$ образуют базу $\tilde{\mathfrak{T}}_1$, $\tilde{\mathfrak{T}}_1 = \mathfrak{T}_{\tilde{H}_0}$.

Из аппроксимационных теорем Ханта следует, что для «стандартных процессов» $\tilde{\mathfrak{T}}_1$ регулярна; более того, для всякого $\tilde{\mathfrak{T}}_1$-замкнутого $F \in B$ и $x \bar{\in} F$ найдется открытое в метрике пространства E множество $G \supset F$ такое, что x не принадлежит $\tilde{\mathfrak{T}}$-замыканию G.

Функции из $\tilde{H}_0$ могут быть охарактеризованы в терминах непрерывности $T_t f$ при $t \to 0$.

Теорема 3. *Пусть X — H-процесс; для того чтобы f принадлежала $\tilde{H}_0$, необходимо и достаточно, чтобы для всякого $\varepsilon > 0$ и $x \in E$ существовали бы $\mathfrak{T}_{\tilde{H}_0}$-окрестность U точки x и $t_0 > 0$ такие, что при $y \in U$ и $s < t_0$*

$$|f(y) - T_s f(y)| < \varepsilon.$$

4. В работе автора ([7]) исследован класс процессов на метрических пространствах, для которых $T_t f$ непрерывна для любой $f \in B$ (сильная феллеровость). Слабая топология $\mathfrak{T}_{H_0}$ для них не сильнее топологии, задаваемой метрикой E и при некоторых дополнительных ограничениях с ней совпадает. Если H_0 сепарабельно, то $\mathfrak{T}_{H_0}$ метризуема; к сожалению, даже для броуновского процесса H_0 несепарабельно; обычно удается выбрать в H_0 сепарабельное подкольцо, задающее в E ту же топологию.

В заключение я благодарю Е. Б. Дынкина и всех членов его семинара по марковским процессам, содействовавших своим участием в обсуждениях выяснению затронутых выше вопросов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. Б. Дынкин, Основания теории марковских процессов, 1959. [2] Е. Б. Дынкин, ДАН, **127**, № 1 (1959). [3] Н. Бурбаки, Общая топология, ИЛ, 1959. [4] Е. Б. Дынкин, А. А. Юшкевич, Теория вероятностей и ее применения, **1**, 149 (1956). [5] G. Hunt, Illinois J. of Math., **1**, № 1, 44 (1957). [6] J. Doob, Trans. Am. Math. Soc., **70**, 1, 216 (1955). [7] И. В. Гирсанов, Теория вероятностей и ее применения, **4**, № 4 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

МАТЕМАТИКА

В. П. ГЛУШКО

ПЕРВАЯ КРАЕВАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ УРАВНЕНИЙ ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО ТИПА, ВЫРОЖДАЮЩИХСЯ НА МНОГООБРАЗИЯХ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 24 VI 1959)

Первой краевой задаче для уравнений эллиптического типа, вырождающихся на границе области, посвящены многочисленные работы ([1–6] и др.). В настоящей работе рассматривается первая однородная краевая задача в n-мерной области для эллиптического уравнения порядка $2l$, вырождающегося на некотором многообразии M размерности m $(0 \leqslant m \leqslant n-1)$ или имеющего в точках этого многообразия особенности. При этом усиливаются соответствующие результаты М. И. Вишика для $m = n-1$ ([2]) и В. К. Захарова для $m = 0$ ([6]). Это удается сделать благодаря более точным теоремам вложения, основанным на одном неравенстве Харди, ([7], стр. 196, п. 330).

1. Пусть Ω — открытая ограниченная область в пространстве n переменных $x = (x_1, x_2, \ldots, x_n)$ с простой (по терминологии С. Л. Соболева ([8])) границей Γ. Обозначим $M = \overline{\Omega} \cap R_m$, где $\overline{\Omega} = \Omega + \Gamma$, а R_m — гиперплоскость размерности m: $x_{m+1} = x_{m+2} = \ldots = x_n = 0$.

Рассмотрим дифференциальный оператор

$$Lu = (-1)^l \sum_{\substack{\alpha_1+\alpha_2+\ldots+\alpha_n=l \\ \alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_n \geqslant 0}} \sum_{\substack{\beta_1+\beta_2\ldots+\beta_n=l \\ \beta_1,\beta_2,\ldots,\beta_n \geqslant 0}} \frac{\partial^l}{\partial x_1^{\alpha_1} \partial x_2^{\alpha_2} \ldots \partial x_n^{\alpha_n}} \times$$

$$\times \left(a^{\beta_1,\beta_2,\ldots,\beta_n}_{\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_n}(x) \frac{\partial^l u}{\partial x_1^{\beta_1} \partial x_2^{\beta_2} \ldots \partial x_n^{\beta_n}} \right),$$

определенный на некотором множестве функций $\mathcal{D}(L)$. Относительно коэффициентов $a^{\beta_1,\beta_2,\ldots,\beta_n}_{\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_n}(x)$ сделаем следующие предположения:

I. $a^{\beta_1,\beta_2,\ldots,\beta_n}_{\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_n}(x)$ — l раз непрерывно дифференцируемые функции в $\Omega - M$.

II. $a^{\beta_1,\beta_2,\ldots,\beta_n}_{\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_n}(x) = a^{\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_n}_{\beta_1,\beta_2,\ldots,\beta_n}(x)$ $(x \in \Omega - M)$.

III. Для любых действительных чисел $\xi_{\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_n}$ $(\alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_n = l$, $\alpha_i \geqslant 0)$ имеет место оценка

$$\sum_{\substack{\alpha_1+\alpha_2+\ldots+\alpha_n=l \\ \alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_n \geqslant 0}} \sum_{\substack{\beta_1+\beta_2+\ldots+\beta_n=l \\ \beta_1,\beta_2,\ldots,\beta_n \geqslant 0}} a^{\beta_1,\beta_2,\ldots,\beta_n}_{\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_n}(x) \xi_{\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_n} \xi_{\beta_1,\beta_2,\ldots,\beta_n} \geqslant$$

$$\geqslant \frac{\mu_1}{r^{2k}} \sum_{\substack{\alpha_1+\alpha_2+\ldots+\alpha_n=l \\ \alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_n \geqslant 0}} \xi^2_{\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_n},$$

где $\mu_1 > 0$ и k — фиксированные постоянные $(-\infty < k < \infty)$, r — расстояние от $x \in \Omega$ до множества M.

В качестве $\mathcal{D}(L)$ мы возьмем совокупность всех $2l$ раз непрерывно дифференцируемых функций, обращающихся в нуль в окрестностях Γ и M.

Введем в рассмотрение пространства $\mathcal{L}_{p,\varkappa}$ функций $v(x)$ таких, что

$$\|v\|_{\mathcal{L}_{p,\varkappa}} = \left\{ \int_\Omega |v|^p r^{-\varkappa p} \, dx \right\}^{1/p} < \infty,$$

где $p > 1$ и $-\infty < \varkappa < \infty$.

Обозначим H_L гильбертово пространство функций, полученное замыканием $\mathcal{D}(L)$ в метрике, определяемой скалярным произведением

$$I(u, v) = \int_\Omega \sum_{\substack{\alpha_1+\alpha_2+\ldots+\alpha_n=l \\ \alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_n\geqslant 0}} \sum_{\substack{\beta_1+\beta_2+\ldots+\beta_n=l \\ \beta_1,\beta_2,\ldots,\beta_n\geqslant 0}} a^{\beta_1,\beta_2,\ldots,\beta_n}_{\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_n} \frac{\partial^l u}{\partial x_1^{\alpha_1}\partial x_2^{\alpha_2}\ldots\partial x_n^{\alpha_n}} \times$$

$$\times \frac{\partial^l v}{\partial x_1^{\beta_1}\partial x_2^{\beta_2}\ldots\partial x_n^{\beta_n}}\, dx\,.$$

Мы будем называть функцию $u \in H_L$ обобщенным решением первой однородной краевой задачи для уравнения $Lu = g$, если для любой функции $v \in H_L$ выполнено $I(a, v) = (g, v)$.

Теорема 1. *Пусть выполнены условия* I, II, III. *Тогда для любой функции* g *из некоторого пространства* $\mathcal{G}$ *существует единственное обобщенное решение первой однородной краевой задачи для уравнения* $Lu = g$. При этом:

$$\mathcal{G} = \mathcal{L}_{2,-l-k+\varepsilon}\ (\varepsilon < 0), \quad \text{если число } q = \frac{n-m}{2} - k \text{ целое и } 1 \leqslant q \leqslant l; \tag{1}$$

$$\mathcal{G} = \mathcal{L}_{2,-l-k} \quad \text{во всех остальных случаях.}$$

Замечание. Если выполнено условие (1) и $l < n - m$, то можно взять в качестве $\mathcal{G}$ пространство $\mathcal{L}_{p,\varkappa}$, где $\varkappa$ — любое число, принадлежащее некоторому интервалу $(-l-k,\ \vartheta)$, $p = \frac{2n}{n+2(l+k+\varkappa)}$.

Используя условие III, можно показать, что любая функция $u \in H_L$, а следовательно, и обобщенное решение, обладает граничными свойствами:

$$\text{на } \Gamma/M \quad u = D_\nu u = D_\nu^2 u = \ldots = D_\nu^{l-1} u = 0; \tag{2}$$

$$\text{на } M \quad u = D_\nu u = D_\nu^2 u = \ldots = D_\nu^{\bar{s}} u = 0, \tag{3}$$

где

$$\bar{s} = \begin{cases} l-1, \text{ если } q < 1 \left(q = \frac{n-m}{2} - k\right); \\ \left[l + k - \frac{n-m}{2}\right], \quad \text{если } 1 < q < l \text{ и } q \text{ — дробное число;} \\ l + k - \frac{n-m}{2} - 1, \text{ если } 1 \leqslant q < l \text{ и } q \text{ — целое число.} \end{cases}$$

Через $D_\nu^s u$ обозначена любая частная производная функции u порядка s по переменным $x_{m+1}, x_{m+2}, \ldots, x_n$.

Сделаем следующее замечание относительно выполнения условий (2) и (3). Если функция $v(x) = D_\nu^s u(x)$ непрерывна в $\overline{\Omega}$, то равенство $v(x) = 0$ не требует разъяснений. Если же функция не непрерывна, то равенство $v = 0$ на Γ или M следует понимать так: почти все точки Γ или M являются нулевыми точками Лебега второй кратности для функции $v(x)$ [9].

Отметим, что выполнение условий (2) можно понимать и в смысле С. Л. Соболева [8].

Пусть, наряду с III, выполнено условие

IV. $$\sum_{\substack{\alpha_{m+1}+\ldots+\alpha_n=l \\ \alpha_{m+1},\ldots,\alpha_n\geqslant 0}} \sum_{\substack{\beta_{m+1}+\ldots+\beta_n=l \\ \beta_{m+1},\ldots,\beta_n\geqslant 0}} a^{0,\ldots,0,\beta_{m+1},\ldots,\beta_n}_{0,\ldots,0,\alpha_{m+1},\ldots,\alpha_n} \xi_{0,\ldots,0,\alpha_{m+1},\ldots,\alpha_n} \xi_{0,\ldots,0,\beta_{m+1},\ldots,\beta_n} \leqslant$$

$$\leqslant \frac{\mu_2}{r^{2k}} \sum_{\substack{\alpha_{m+1}\cdots+\alpha_n=l \\ \alpha_{m+1},\ldots,\alpha_n\geqslant 0}} \xi^2_{0,\ldots,0,\alpha_{m+1},\ldots,\alpha_n},$$

где μ_2 — положительная постоянная. Тогда может быть доказана лемма, аналогичная известной лемме С. Л. Соболева ([8]).

Лемма. *Если выполнены условия* I, II, III, IV, *то любая функция* u, *имеющая непрерывные* l-*е производные в* $\overline{\Omega}$, *удовлетворяющая условиям* (2) *и* (3) *и для которой интеграл* $I(u, u) < \infty$, *принадлежит* H_L.

Из леммы следует:

Теорема 2. *Всякое классическое решение уравнения* $Lu = g$, *удовлетворяющее условиям леммы, является обобщенным* u, *следовательно, единственно.*

Замечание. Классическое решение, имеющее ограниченные в $\overline{\Omega}$ l-е производные и удовлетворяющее граничным условиям (2) и (3), будет при $k < 0$ единственным. По-видимому, всякое классическое решение уравнения $Lu = g$ при $g \in \mathscr{G}$, удовлетворяющее граничным у ловиям (2) и (3), является обобщенным, однако это доказать пока не удалось.

2. Перейдем к рассмотрению несамосопряженного уравнения с дифференциальным оператором

$$L_1 u = Lu + \sum_{r=2l-1}^{\bullet} \sum_{\substack{\gamma_1+\gamma_2+\ldots+\gamma_n=r \\ \gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n \geqslant 0}} b_{\gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n}(x) \frac{\partial^r u}{\partial x_1^{\gamma_1} \partial x_2^{\gamma_2} \ldots \partial x_n^{\gamma_n}}.$$

В этом пункте мы будем предполагать, что условия I, II, III выполнены. Относительно коэффициентов $b_{\gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n}$ $(\gamma_1 + \gamma_2 + \ldots + \gamma_n = r)$ сделаем следующие предположения:

I′. Все $b_{\gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n}$ непрерывны в $\Omega - M$. Для каждого коэффициента $b_{\gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n}$ с $r > l$ существует такой набор чисел $\{\delta_1, \delta_2, \ldots, \delta_n\}$, $\delta_i \leqslant \gamma_i$, $\delta_1 + \delta_2 + \ldots + \delta_n = l$, что производная $\dfrac{\partial^{r-l} b_{\gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n}}{\partial x_1^{\gamma_1-\delta_1} \partial x_2^{\gamma_2-\delta_2} \ldots \partial x_n^{\gamma_n-\delta_n}}$ и все подчиненные ей производные непрерывны в $\Omega - M$.

II′. Для всех $b_{\gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n}$ и указанных в I′ производных $D^s b_{\gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n}$ имеют место оценки:

$$|b_{\gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n}| \leqslant C_{\gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n} r^{-\varkappa_0}, \qquad \varkappa_0 < 2l + 2k - r;$$
$$|D^s b_{\gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n}| \leqslant C^s_{\gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n} r^{-\varkappa_s}, \qquad \varkappa_s < 2l + 2k - (r - s).$$

Каждое слагаемое $b_{\gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n} \dfrac{\partial^r u}{\partial x_1^{\gamma_1} \partial x_2^{\gamma_2} \ldots \partial x_n^{\gamma_n}}$ при $r \geqslant l$ порождает два оператора, определенные в силу I′, II′ на H_L:

$$B_1(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n) u = (-1)^{r-l} \frac{\partial^{r-l}}{\partial x_1^{\gamma_1-\delta_1} \partial x_2^{\gamma_2-\delta_2} \ldots \partial x_n^{\gamma_n-\delta_n}} [b_{\gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n} u],$$

$$B_2(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n) u = \frac{\partial^l u}{\partial x_1^{\delta_1} \partial x_2^{\delta_2} \ldots \partial x_n^{\delta_n}},$$

где $\{\delta_1, \delta_2, \ldots, \delta_n\}$ для $r > l$ определены в I′, а при $r = l$ $\delta_i = \gamma_i$. При этом для операторов $B_1(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n)$, $B_2(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n)$ имеют место неравенства

$$\|B_1(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n) u\|_{\mathscr{L}_{1,-k}} \leqslant C_1 \sqrt{I(u, u)} \quad (u \in H_L),$$
$$\|B_2(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n) u\|_{\mathscr{L}_{2,k}} \leqslant C_2 \sqrt{I(u, u)} \quad (u \in H_L),$$

и, более того, оператор $B_2(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n)$ вполне непрерывен как оператор из H_L в $\mathfrak{L}_{2,-k}$.

Сумма $b_{\gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n} \dfrac{\partial^r u}{\partial x_1^{\gamma_1} \partial x_2^{\gamma_2} \ldots \partial x_n^{\gamma_n}}$ $(r \leqslant l-1)$ порождает дифференциальный оператор

$$Ku = \sum_{\substack{0 \leqslant \gamma_1+\gamma_2+\ldots+\gamma_n \leqslant l-1 \\ \gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n \geqslant 0}} b_{\gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n} \frac{\partial^r u}{\partial x_1^{\gamma_1} \partial x_2^{\gamma_2} \ldots \partial x_n^{\gamma_n}},$$

определенный в силу I′, II′ на всем H_L, причем справедливо неравенство

$$\|Ku\|_{\mathcal{G}} \leqslant C_3 \sqrt{I(u,u)} \quad (u \in H_L),$$

где пространство $\mathcal{G}$ определено в теореме 1. Оператор K вполне непрерывен как оператор из H_L в $\mathcal{G}$.

Мы будем называть функции u и $v \in H_L$ обобщенными решениями первой однородной краевой задачи для уравнения $L_1 u = g$ и для сопряженного уравнения $L_1^* v = h$, если для любой функции $w \in H_L$ выполнены соответственно тождества

$$I(u,w) + \sum_{\substack{l \leqslant \gamma_1+\gamma_2+\ldots+\gamma_n \leqslant 2l-1 \\ \gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n \geqslant 0}} (B_2(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n) u, B_1(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n) w) + (Ku, w) = (g, w); \tag{4}$$

$$I(v,w) + \sum_{\substack{l \leqslant \gamma_1+\gamma_2+\ldots+\gamma_n \leqslant 2l-1 \\ \gamma_1,\gamma_2,\ldots,\gamma_n \geqslant 0}} (B_1(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n) v, B_2(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n) w) + (v, Kw) = (h, w). \tag{5}$$

Теорема 3. *Пусть выполнены условия* I, II, III, I′, II′. *Тогда для уравнений* (4) *и* (5), *где* $g, h \in \mathcal{G}$ (*см. теорему* 1) *имеют место теоремы, аналогичные трем теоремам Фредгольма.*

Пусть, кроме того, имеет место

III′. $|b_{0,0,\ldots,0}| \geqslant N r^{-\varkappa}$, где $\varkappa = 0$ при $l+k > 0$ и $\varkappa < 2(l+k)$ при $l+k \leqslant 0$, а N — постоянная.

Тогда имеет место:

Теорема 4. *Пусть выполнены условия* I, II, III, I′, II′ *и условие* III′ *с достаточно большой постоянной* N. *Тогда для любой функции* $g \in \mathcal{G}$ (*см. теорему* 1) *существует единственное обобщенное решение уравнения* $L_1 u = g$.

Настоящая работа выполнена под руководством С. Г. Крейна, которому автор приносит свою искреннюю благодарность.

Воронежский лесотехнический институт

Поступило 16 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. В. Келдыш, ДАН, 77, № 2, 181 (1951). [2] М. И. Вишик, Матем. сборн., 35 (77); 3, 513 (1954). [3] С. Г. Михлин, Вестн. ЛГУ, № 8, 19 (1954). [4] Л. Д. Кудрявцев, ДАН, 108, № 1, 16 (1956). [5] А. А. Вашарин, ДАН, 117, № 5, 742 (1957). [6] В. К. Захаров, ДАН, 124, № 4, 747 (1959). [7] Г. Г. Харди, Д. Е. Литтльвуд, Г. Полиа, Неравенства, ИЛ, 1948. [8] С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. [9] А. Зигмунд, Тригонометрические ряды, 1933.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

МАТЕМАТИКА

В. К. ИОНИН и Г. Д. СУВОРОВ

О КОМПОНЕНТАХ МНОЖЕСТВ УРОВНЯ ФУНКЦИИ — РАССТОЯНИЯ ДО ПЛОСКОГО КОНТИНУУМА

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 8 VII 1959)

Рассматривается произвольный ограниченный континуум K с диаметром d, расположенный в плоскости P, которую будем считать пополненной одной бесконечно удаленной точкой. Пусть $r = \rho(M, K) \equiv \rho(M)$ — расстояние от текущей точки $M \in P$ до K.

Множеством уровня (или просто уровнем) E_r функции $\rho(M)$ называется множество всех точек $M \in P$, для которых $\rho(M) = r$.

Функция $\rho(M)$ определена и непрерывна во всей конечной плоскости P и к ней применим анализ строения множеств уровня, проведенный в работе ([1]). Однако в то время как в общем случае произвольной непрерывной функции точки плоскости возможна только топологическая характеристика и только типичных множеств уровня, т. е. множеств E_r для всех значений r кроме счетного множества или множеств меры нуль таких значений, в нашем случае оказывается возможной топологическая характеристика всех множеств уровня (за исключением, разумеется, множества $E_r|_{r=0} = K$), и не только топологическая, но и метрическая характеристика. Последнее и является главным нашим результатом.

Начнем с одного определения, полезного для дальнейшего. Пусть E — граница односвязной области G и пусть все простые концы G содержат только по одной точке. Множество простых концов односвязной области, как известно, циклически упорядочено. Поэтому имеет смысл следующее определение «длины» континуума E: выберем конечное число различных простых концов $\{p_j\}$, $j = 1, 2, \ldots, n$, области G (или, иначе говоря, различных достижимых точек границы G), следующих друг за другом в циклическом порядке, и соединим точки p_j попарно (в указанном порядке) отрезками прямых; получим замкнутую ломаную (возможно с самопересечениями).

Сумму длин всех ее звеньев примем за длину этой ломаной. Верхняя грань длин таких ломаных по всевозможным наборам циклически упорядоченных конечных множеств $\{p_j\}$ назовем длиной E. Связь этого понятия с обычным понятием длины в случае простого строения E очевидна.

Теперь наши результаты могут быть сведены в следующую теорему:

Теорема. *Пусть E_r^α — компонента уровня E_r; G_r^α — та из связных компонент открытого множества $P \setminus E_r^\alpha$, которая содержит K, и $G_r^{\alpha*}$ — граница G_r^α. Тогда все простые концы G_r^α содержат по одной точке, $E_r^\alpha = G_r^{\alpha*}$ и утверждается следующее*:

I. *Для всех значений $r > 0$ множество E_r может состоять только из компонент E_r^α следующих четырех типов*:

1. *Простая замкнутая спрямляемая кривая Жордана.*
2. *Простая незамкнутая гладкая дуга Жордана.*

3. E_r^α *может быть представлено в виде суммы конечного или счетного множества замкнутых простых кривых Жордана, конечного или счетного множества гладких дуг (попарно соединяющих замкнутые кривые друг с другом), конечного числа гладких дуг, примыкающих одним из своих концов к некоторым из замкнутых кривых, и некоторого множества точек (может быть, континуального по мощности), являющихся предельными для последовательности замкнутых кривых. При этом каждой замкнутой кривой принадлежит не более конечного числа точек ветвления континуума* E_r^α, *число кривых, содержащих более двух точек ветвления, конечно, и кривые могут примыкать друг к другу только по точке.*

4. *Точка.*

II. *Замкнутые спрямляемые кривые в компонентах* E_r^α *типов* 1 *и* 3 *во всех своих точках, за исключением, быть может, счетного множества их, имеют касательные. Остальные точки этих кривых являются угловыми. Точки ветвления континуума* E_r^α *(типа* 3*) являются «точками возврата» замкнутых кривых, т. е. точками, в которых можно провести две касающиеся друг друга окружности радиуса* r *так, что внутри каждой из этих окружностей не будет точек* E_r^α.

III. *Компоненты типов* 2 *и* 3 *могут встретиться не более чем на счетном множестве уровней* E_r. *Если компоненты типа* 1 *в счетном числе встречаются также на не более чем счетном множестве уровней* E_r **, то и компоненты-точки* 4 *могут встретиться на не более чем счетном множестве уровней.*

IV. *Пусть* $\Delta = \Delta(\alpha, r, \delta)$ *— множество точек* G_r^α, *для которых расстояние до* E_r^α *меньше* δ, $0 < \delta < r$, *и* Δ^* *— граница* Δ.

Тогда $\Delta^* \setminus E_r^\alpha = \Gamma(\alpha, r, \delta)$ *— простая замкнутая гладкая кривая Жордана. Пусть* $l(\alpha, r, \delta)$ *— ее длина и* $l(\alpha, r)$ *— «длина»* E_r^α *(в смысле определения, приведенного выше). В этих обозначениях будет*

$$l(\alpha, r) = l(\alpha, r, \delta) \pm 2\pi\delta. \tag{1}$$

Далее, множество $\bigcup\limits_{0<\delta<r} \Gamma(\alpha, r, \delta)$ *— двусвязная область, и если* $S(\alpha, r)$ *— ее площадь, то*

$$l(\alpha, r) = \frac{S(\alpha, r) \pm \pi r^2}{r}. \tag{2}$$

В (1) *и* (2) *нужно брать знак плюс, если* G_r^α *ограничена, и знак минус, если* G_r^α *неограничена.*

В связи с этими результатами сделаем еще несколько замечаний.

1. Из (2) легко следует, что в случае ограниченности G_r^α будет

$$l(\alpha, r) \leqslant \frac{\pi(d/\sqrt{3} + r)^2 + \pi r^2}{r} \tag{3}$$

и в случае неограниченности G_r^α

$$l(\alpha, r) < \frac{\pi d^2/3}{r}, \tag{4}$$

т. е. получаем оценки, дающие порядок роста длины компонент при $r \to 0, \infty$. Оценки равностепенны в том смысле, что правые части в (3) и (4) зависят только от диаметра K и не зависят от его формы.

2. Что касается длины множества уровня в целом для тех значений r, для которых E_r содержит бесконечное множество компонент, то мы ограни-

* Бывает ли иначе, пока не выяснено.

чимся здесь высказыванием предположения о том, что и для этих исключительных значений r длина уровня (определенная в некотором естественном смысле) конечна.

Во многом аналогичные результаты могут быть получены для случая, когда K — произвольное ограниченное замкнутое множество в плоскости (и даже любое ограниченное множество). Впрочем, и от требования ограниченности K также можно освободиться, если расстояние $\rho(M, K)$ рассматривать в сферической метрике.

3. Наши результаты могут быть полезны при анализе строения областей (имеющих K своей границей). Кроме того, компоненты наших множеств уровня обладают рядом интересных свойств, дающих основание полагать, что «кривые», могущие быть компонентами множества уровня для какого-нибудь множества K, представляют собою естественное обобщение понятия выпуклых кривых *. Примером таких свойств являются соотношения (1) и (2), хорошо известные для выпуклых плоских кривых (см., например, [2] стр. 58).

Представляется интересным аналогичное исследование для трехмерного пространства и пространств более общих.

Томский государственный университет
им. В. В. Куйбышева

Поступило
2 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. С. Кронрод, Усп. матем. наук, 5, 1 (35), 24 (1950). [2] И. М. Яглом, В. Г. Болтянский, Выпуклые фигуры, 1951.

* Разумеется, класс таких «кривых» можно выделить определением без связи с понятием множества уровня. Однако мы здесь на этом не останавливаемся.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

МАТЕМАТИКА

М. А. КРАСНОСЕЛЬСКИЙ и П. Е. СОБОЛЕВСКИЙ

ДРОБНЫЕ СТЕПЕНИ ОПЕРАТОРОВ, ДЕЙСТВУЮЩИХ В БАНАХОВЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 9 VII 1959)

Свойства дробных степеней положительно-определенных самосопряженных операторов играют существенную роль в различных задачах. В частности, ряд приложений дробных степеней операторов к нелинейным интегральным уравнениям, к смешанным задачам для параболических уравнений, к исследованию сходимости рядов Фурье и др. указан в работах [1-10]. Задача усложняется, когда приходится конструировать и исследовать дробные степени несамосопряженных операторов в гильбертовом пространстве или операторов, действующих в банаховом пространстве. Однако при широких предположениях и здесь удается установить аналоги многих важных теорем, ранее известных для дробных степеней положительно-определенных операторов. Часть полученных в этом направлении результатов излагается ниже.

1. Будем говорить, что оператор A, действующий в комплексном банаховом пространстве E, нормально позитивен, если его область определения $D(A)$ плотна в E и если при всех $t \geqslant 0$ существуют определенные на всем E ограниченные операторы $(A + tI)^{-1}$, причем

$$\|(A + tI)^{-1}\| \leqslant \frac{C}{1+t} \quad (t \geqslant 0), \tag{1}$$

где C — некоторая постоянная.

Отметим, что из нормальной позитивности оператора A не вытекает, что оператор $-A$ является производящим оператором сильно непрерывной полугруппы Хилла — Иосида (см. [11]).

Нормально позитивными будут, например, нормальные операторы A в гильбертовом пространстве [12], спектр которых лежит вне угла $|\pi - \arg\lambda| \leqslant \varepsilon$ и для которых нуль является регулярной точкой. Важные примеры нормально позитивных операторов в пространствах L^p дают эллиптические операторы разных порядков; для таких дифференциальных операторов неравенство (1) установлено М. З. Соломяком [13] (отметим, что теорема М. З. Соломяка была одним из стимулов для проведения исследования, результаты которого излагаются).

2. Определим операторы $A^{-\alpha}$ $(\alpha \geqslant 0)$ формулой $A^0 = I$ и

$$A^{-\alpha} = \frac{\sin \pi\alpha}{\alpha} \frac{n!}{(1-\alpha)(2-\alpha)\ldots(n-\alpha)} \int_0^\infty t^{n-\alpha} (A + tI)^{-n-1} dt \quad (\alpha > 0), \tag{2}$$

где целое число n больше $\alpha - 1$; коэффициент перед интегралом в формуле (2) при целом $\alpha = k$ нужно понимать как

$$\lim_{\alpha \to k} \frac{\sin \pi\alpha}{\pi} \frac{n!}{(1-\alpha)(2-\alpha)\ldots(n-\alpha)} = (-1)^{k+1} \frac{n!}{(n-k)!\,(k-1)!}. \tag{3}$$

Без труда показывается, что правые части формулы (2) определяют ограниченные операторы, если A нормально позитивен. Эти правые части определяют один и тот же оператор $A^{-\alpha}$, какое бы n мы не выбрали (доказывается интегрирова ием по частям). В частности, при $0 < \alpha < 1$ оператор $A^{-\alpha}$ можно определить формулой

$$A^{-\alpha} = \frac{\sin \pi\alpha}{\pi} \int_0^\infty t^{-\alpha} (A + tI)^{-1} dt \quad (0 < \alpha < 1). \tag{4}$$

Обозначение $A^{-\alpha}$ операторов (2) оправдывается тем, что при $\alpha = 1$ оператор (2) будет обратен к оператору A, и справедливостью следующей теоремы:

Теорема 1. *Пусть оператор A, действующий в банаховом пространстве E, нормально позитивен.*

Тогда операторы $A^{-\alpha}$, определенные формулами (2), *образуют сильно непрерывную полугруппу ограниченных операторов.*

В частности, теорема 1 означает, что $A^{-\alpha}A^{-\beta} = A^{-\alpha-\beta}$ при $\alpha, \beta \geqslant 0$. При $\alpha > 0$ полугруппа $A^{-\alpha}$ будет непрерывна по норме операторов.

3. Теорема 2. *Из равенства $A^{-\alpha}x = 0$ при $\alpha \geqslant 0$ вытекает, что $x = 0$. Множества значений $R(A^{-\alpha})$ операторов $A^{-\alpha}$ плотны в E. При $\alpha > \beta \geqslant 0$ справедливо включение $R(A^{-\alpha}) \subset R(A^{-\beta})$.*

Эта теорема позволяет определить дробные положительные степени A^{α} $(\alpha > 0)$ оператора A как операторы, обратные к $A^{-\alpha}$. Нетрудно выписать и интегральные представления для операторов A^{α} при $\alpha > 0$. Очевидно, равенство $A^{\alpha}A^{\beta} = A^{\alpha+\beta}$ теперь можно рассматривать при произвольных α и β.

Операторы A^{α} при $\alpha > 0$ неограничены. При доказательстве различных неравенств для операторов A^{α} удобно следующее простое утверждение.

Теорема 3. *Пусть $0 < \alpha < \beta$. Обозначим через A_1 оператор, определенный на $D(A^{\beta})$ формулой $A_1 x = A^{\alpha}x$.*

Оператор A^{α} является замыканием оператора A_1.

4. Если A является положительно-определенным самосопряженным оператором, действующим в гильбертовом пространстве, то его дробные степени удовлетворяют (1) неравенству

$$\| A^{\alpha}x \| \leqslant \| A^{\beta}x \|^{\alpha/\beta} \| x \|^{1-\alpha/\beta} \quad (\alpha\beta > 0,\ |\alpha| \leqslant |\beta|). \tag{5}$$

Для дробных степеней нормально позитивного оператора удается установить близкое неравенство.

Теорема 4. *Пусть A нормально позитивен. Пусть α и β имеют одинаковый знак, причем $|\alpha| \leqslant |\beta|$. Тогда*

$$\| A^{\alpha}x \| \leqslant K(\alpha, \beta) \| A^{\beta}x \|^{\alpha/\beta} \| x \|^{1-\alpha/\beta} \quad (x \in D(A^{\beta})), \tag{6}$$

где функция $K(\alpha, \beta)$ зависит (кроме α и β) только от постоянной C, входящей в условие (1).

5. Будем говорить, что оператор F, действующий в E, подчинен оператору A^{α}, если $D(F) \supset D(A^{\alpha})$ и

$$\| Fx \| \leqslant K \| A^{\alpha}x \| \quad (x \in D(A^{\alpha})). \tag{7}$$

Будем говорить, что F квазиподчинен степени α оператора A, если при любом $\beta > \alpha$

$$\| Fx \| \leqslant K(\beta) \| A^{\beta}x \|^{\alpha/\beta} \| x \|^{1-\alpha/\beta} \quad (x \in D(A^{\beta})). \tag{8}$$

Из теоремы 4 вытекает, что подчиненный оператору A^α оператор F будет одновременно и квазиподчинен степени α оператора A, так как из (7) и (6) вытекает (8) при любом $\beta \geqslant \alpha$. Справедливо и «почти обратное» утверждение.

Теорема 5. *Пусть A нормально позитивен и пусть замкнутый оператор F удовлетворяет неравенству* (8).

Тогда оператор F подчинен всем операторам $A^{\alpha+\varepsilon}$, где ε — любое положительное число.

Утверждение теоремы 5 для случая положительно-определенного самосопряженного оператора A, действующего в гильбертовом пространстве, было в другой форме получено в ([4]) и в форме, более близкой к теореме 5, отмечено в ([6]).

С. Г. Крейн построил пример, который показывает, что в утверждении теоремы 5 нельзя положить $\varepsilon = 0$.

Утверждение теоремы 5 справедливо и для отрицательных степеней оператора A: из $\| Bx \| \leqslant m \| A^{-\beta} x \|^{\alpha/\beta} \| x \|^{1-\alpha/\beta}$ $(x \in E)$, где $0 < \alpha < \beta$, вытекает, что $\| Bx \| \leqslant m_1(\varepsilon) \| A^{-\alpha+\varepsilon} x \|$ $(x \in E)$ при каждом $\varepsilon \in (0, \alpha)$.

6. Перейдем к сравнению дробных степеней различных операторов.

Теорема 6. *Пусть действующие в E операторы A и B нормально позитивны, причем оператор A^{γ_1} подчинен оператору B^{γ_2}, где γ_1 и γ_2 положительны.*

Тогда справедливо неравенство

$$\| A^{\alpha_1\gamma_1} x \| \leqslant M(\alpha_1, \alpha_2) \| B^{\alpha_2\gamma_2} x \| \quad (x \in D(B^{\alpha_2\gamma_2})), \tag{9}$$

если $0 \leqslant \alpha_1 < \alpha_2 \leqslant 1$.

Если $\gamma_2 \leqslant 1$, то утверждение теоремы 6 является очевидным следствием теорем 4 и 5, при $\gamma_2 > 1$ доказательство несколько усложняется.

Для случая положительно-определенных самосопряженных операторов A и B, действующих в гильбертовом пространстве, известно ([14]) более сильное утверждение, чем теорема 6: из справедливости при всех $x \in D(B)$ неравенства $\| Ax \| \leqslant \| Bx \|$ вытекает, что при всех $\alpha \in [0,1]$ выполняется неравенство $\| A^\alpha x \| \leqslant \| B^\alpha x \|$ $(x \in D(B^\alpha))$. Было бы интересно и важно для приложений выделить классы несамосопряженных операторов в гильбертовом пространстве и классы операторов, действующих в банаховых пространствах, для которых теорема 6 справедлива в указанной усиленной форме. Иначе говоря, было бы интересно найти классы операторов, для которых неравенство (6) выполняется при $\alpha_1 = \alpha_2$, и найти точные оценки для коэффициента $M(\alpha_1, \alpha_2)$ в неравенстве (6).

7. Хайнцу ([14]) принадлежит еще одно замечательное неравенство для дробных степеней самосопряженных операторов, действующих в гильбертовом пространстве:

Пусть A и B — положительно-определенные самосопряженные операторы, и пусть

$$\| Fx \| \leqslant \| Ax \| \quad (x \in D(A) \subset D(F)); \tag{10}$$

$$\| F^* x \| \leqslant \| Bx \| \quad (x \in D(B) \subset D(F^*)), \tag{11}$$

где F^* — оператор, сопряженный F.

Тогда при любом $\rho \in [0,1]$

$$| (Fx, y) | \leqslant \| A^\rho x \| \cdot \| B^{1-\rho} y \| \quad (x \in D(A),\ y \in D(B)). \tag{12}$$

Эта теорема Хайнца также допускает обобщение (в ослабленной форме) на случай несамосопряженных операторов в гильбертовом пространстве и на случай операторов в банаховом пространстве.

Через (x, l) будем обозначать, как обычно, значение на элементе $x \in E$ линейного функционала l из сопряженного пространства E^*. Если опера-

тор F действует в E, то через F^* будем обозначать сопряженный оператор, действующий в E^*.

Теорема 7. *Пусть оператор A действует в E, а оператор B действует в E^*, причем оба оператора нормально позитивны. Пусть замкнутый оператор F, действующий в E, удовлетворяет условиям*

$$\|Fx\|_E \leqslant C_1 \|A^{\gamma_1}x\|_E \quad (x \in D(A^{\gamma_1}) \subset D(F)); \tag{13}$$

$$\|F^*l\|_{E^*} \leqslant C_2 \|B^{\gamma_2}l\|_{E^*} \quad (l \in D(B^{\gamma_2}) \subset D(F^*)), \tag{14}$$

где γ_1 и γ_2 положительны.

Тогда

$$|(Fx, l)| \leqslant C(\rho_1, \rho_2) \|A^{\rho_1\gamma_1}x\|_E \|B^{\rho_2\gamma_2}l\|_{E^*} \quad (x \in D(A^{\gamma_1}),\ l \in D(B^{\gamma_2})), \tag{15}$$

где ρ_1 и ρ_2 — любые числа из $[0,1]$, причем $\rho_1 + \rho_2 > 1$.

8. Представляет интерес вопрос о сохранении свойства нормальной позитивности оператора A при возмущении его некоторым оператором F, а также вопрос о сравнении дробных степеней операторов A и $A+F$. Ответ на эти вопросы получается очень просто. Например, если A и $A+F$ нормально позитивны, $\|Fx\| \leqslant C\|Ax\|$ $(x \in D(A))$, то при любом $\alpha \in (0,1)$ оператор $(A+F)^\alpha$ квазиподчинен оператору A^α.

Отметим еще один факт. Если A нормально позитивен, а F подчинен оператору A^α, где $\alpha \in (0,1)$, то оператор $A+F+kI$ будет нормально позитивен при достаточно больших k.

9. Методика доказательства приведенных выше утверждений, естественно, основана на интегральных представлениях операторов $A^{-\alpha}$. Часть доказательств может быть несколько упрощена, если дополнительно предположить, что нормально позитивный оператор A является производящим оператором сильно непрерывной полугруппы $T(t)$, удовлетворяющей условию экспоненциального убывания:

$$\|T(t)\| \leqslant Me^{-\sigma_0 t} \quad (t \geqslant 0), \tag{16}$$

где $\sigma_0 > 0$. При этом предположении (из (16) вытекает нормальная позитивность оператора A) отрицательные дробные степени оператора A могут быть определены ([11],[13]) эквивалентной (2) формулой

$$A^{-\alpha} = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty \tau^{\alpha-1} T(\tau)\, d\tau \quad (\alpha > 0). \tag{17}$$

Поступило
8 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, М., 1956. [2] М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, **112**, № 6 (1957). [3] М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, Тр. 3-го матем. съезда, **3**, 1958. [4] С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, **118**, № 2 (1958). [5] В. П. Глушко, С. Г. Крейн, ДАН, **122**, № 6 (1958). [6] М. А. Красносельский, Е. И. Пустыльник, ДАН, **122**, № 6 (1958). [7] П. Е. Соболевский, ДАН, **115**, № 2 (1957). [8] П. Е. Соболевский, ДАН, **116**, № 5 (1957). [9] П. Е. Соболевский, ДАН, **122**, № 6 (1958). [10] П. Е. Соболевский, ДАН, **123**, № 6 (1958). [11] Э. Хилл, Функциональный анализ и полугруппы, ИЛ, 1951. [12] Н. И. Ахиезер, И. М. Глазман, Теория линейных операторов, М., 1950. [13] М. З. Соломяк, ДАН, **122**, № 5 (1958). [14] E. Heinz, Math. Ann., **123**, 415 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

МАТЕМАТИКА

Е. А. ЛЕОНТОВИЧ

О НЕКОТОРЫХ АНАЛОГИЯХ МЕЖДУ ПЛОСКИМИ АЛГЕБРАИЧЕСКИМИ КРИВЫМИ И АЛГЕБРАИЧЕСКИМИ ДИНАМИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ НА ПЛОСКОСТИ

(*Представлено академиком И. Г. Петровским 15 V 1959*)

1. Сформулируем сначала два предложения из теории плоских алгебраических кривых, установленных Д. А. Гудковым в работе ([1]), а затем приведем аналогичные им предложения из теории алгебраических динамических систем на плоскости.

Пусть дано алгебраическое уравнение

$$\sum_{i+j+k=n} A_{ijk} x^i y^j = 0 \tag{1}$$

с действительными коэффициентами, не обращающимися одновременно в нуль (n фиксировано). При любых фиксированных A_{ijk} оно определяет плоскую алгебраическую кривую C_n. Согласно ([2]) пространством алгебраических кривых степени n является проективное пространство R_N размерности $N = n(n+3)/2$ (каждой точке которого взаимно-однозначно соответствует кривая C_n). Будем в пространстве R_N пользоваться метрикой, введенной в статье ([1]), сохраним также терминологию и обозначения этой статьи. В частности, если $\Phi(A_{ijk})$ — функция, аналитическая в окрестности некоторой точки $C_n^0 \subset R_N$ с координатами A_{ijk}^0 такая, что $\Phi(A_{ijk}^0) = 0$, но хотя бы одна из производных $\Phi'_{A_{ijk}}(A_{ijk}) \neq 0$, то, как и в ([1]), будем говорить, что соотношение $\Phi(A_{ijk}) = 0$ определяет в некоторой окрестности точки C_n^0 полость, проходящую через точку C_n^0. Пусть кривая

$$F_0(x, y) = \sum_{i+j+k=n} A_{ijk}^0 x^i y^j = 0 \tag{C_n^0}$$

имеет в точке $M_0(x_0, y_0)$ простую двойную точку * и пусть

$$F_0(x, y) + \mu = 0 \tag{C_n^μ}$$

зависящее от параметра μ семейство кривых. Это семейство, очевидно, определяет в пространстве R_N прямую линию d_0, уравнение которой

$$A_{ijk} = A_{ijk}^0 \quad (A_{ijk} \neq A_{00n}); \qquad A_{00n} = A_{00n}^0 + \mu \tag{d_0}$$

(μ — параметр на прямой d_0, причем $\mu = 0$ соответствует точке C_n^0).

Теорема 1[1] ([1]). *Если алгебраическая кривая C_n^0 имеет в точке $M_0(x_0, y_0)$ плоскости x, y простую двойную точку, то существуют $\varepsilon_0 > 0$ и $\delta_0 > 0$ такие, что* **: 1) *все кривые $C_n \supset S_{\delta_0}(C_n^0)$ либо не имеют ни одной кратной точки в $U_{\varepsilon_0}(M_0)$, либо имеют в $U_{\varepsilon_0}(M_0)$ только одну простую двойную точку*; 2) *кривые $C_n \subset S_{\delta_0}(C_n^0)$, имеющие в $U_{\varepsilon_0}(M_0)$ простую*

---

* Т. е. выполняются условия $F_0(x_0, y_0) = 0$; $F'_{0x}(x_0, y_0) = 0$, $F'_{y0}(x_0, y_0) = 0$, $F''_{0xx}(x_0, y_0) \cdot F''_{0yy}(x_0, y_0) - [F''_{0xy}(x_0, y_0)]^2 \neq 0$.

** Через $S_\delta(C_n^0)$ обозначается δ-окрестность в R_N точки $C_n^0 \subset R_N$, через $U_\varepsilon(M_0)$ — ε-окрестность точки M_0 плоскости x, y.

двойную точку, образуют в $S_{\delta_0}(C_n^0)$ *полость* $\Phi(A_{ijk}) = 0$, *проходящую через точку* C_n^0; 3) *точки прямой* d, *пересекающей эту полость в точке* C_n^0 *при достаточно малых значениях* $\mu > 0$, *лежат в области, где* $\Phi(A_{ijk}) > 0$, *и при достаточно малых значениях* $\mu < 0$ — *в области, где* $\Phi(A_{ijk}) < 0$.

Определение 1^1*. Кривые C_1 и C_2 называются ε-тождественными ($\varepsilon > 0$) в замкнутой области $\bar{g}$, если существует топологическое отображение области $\bar{g}$ на себя, при котором точки, лежащие на кривых C_1 и C_2, отображаются друг в друга и при этом расстояние между точками, являющимися отображением друг друга, меньше ε.

В случае, когда для кривых C_1 и C_2 при заданном $\varepsilon^* > 0$ не выполняются условия определения 1^1, мы будем говорить, что эти кривые не являются ε^*-тождественными в $\bar{g}$ **.

Пусть $\varepsilon_0 > 0$ и $\delta_0 > 0$ — величины, фигурирующие в теореме 1^1, и $\overline{U_{\varepsilon_0}(M_0)}$ — замкнутая окрестность точки M_0.

Теорема 2^1. 1) *Существует* $\varepsilon^0 > 0$ *такое, что при любых сколь угодно малых по абсолютной величине* μ_1 *и* μ_2, *имеющих различные знаки, кривые* $F_0 + \mu_1 = 0$ *и* $F_0 + \mu_2 = 0$ *не являются* ε^0*-тождественными в* $\overline{U_{\varepsilon_0}(M_0)}$. 2) *При всяком* $\varepsilon > 0$ *существует* $\mu^0 > 0$ *такое, что любые две кривые* $F_0 + \mu_1 = 0$ *и* $F_0 + \mu_2 = 0$, *у которых знаки* μ_1 *и* μ_2 *одинаковы и* $|\mu_1| < \mu^0$, $|\mu_2| < \mu^0$, ε*-тождественны в* $\overline{U_{\varepsilon_0}(M_0)}$.

2. Рассмотрим теперь алгебраические динамические системы, т. е. системы вида

$$\frac{dx}{dt} = P(x, y) = \sum_{i+j+k=n} A_{ijk} x^i y^j, \quad \frac{dy}{dt} = Q(x, y) = \sum_{i+j+k=n} B_{ijk} x^i y^j, \qquad (D_n)$$

где n фиксировано и A_{ijk}, B_{ijk} — действительные числа, не обращающиеся в нуль одновременно. Будем считать тождественными динамические системы (D_n), отличающиеся множителем $\rho \neq 0$ при правых частях. Пусть $\mathcal{R}_N$ — проективное пространство размерности $N = n(n+3)$, координатами точек которого являются всевозможные системы чисел A_{ijk}, B_{ijk} и две системы чисел A'_{ijk}, B'_{ijk} и A''_{ijk}, B''_{ijk} соответствуют одной и той же точке в том и только том случае, если $A''_{ijk} = \rho A'_{ijk}$, $B''_{ijk} = \rho B'_{ijk}$, где $\rho \neq 0$. Каждой точке $\mathcal{R}_N$ соответствует динамическая система (D_n) и двум различным точкам в $\mathcal{R}_N$ соответствуют различные системы (D_n). Метрику в $\mathcal{R}_N$ будем предполагать такой же, как и в пространстве $\mathcal{R}_N$. Пусть при частных значениях A^0_{ijk}, B^0_{ijk} динамическая система

$$\frac{dx}{dt} = P_0(x, y) = \sum_{i+j+k=n} A^0_{ijk} x^i y^j, \quad \frac{dy}{dt} = Q_0(x, y) = \sum_{i+j+k=n} B^0_{ijk} x\, y \qquad (D^0)$$

имеет двойной предельный цикл L_0 ([3],[4]). Пусть l — дуга без контакта, проведенная через какую-нибудь точку L_0; v — параметр на ней, причем точке пересечения дуги l с циклом L_0 соответствует $v = 0$. Рассмотрим функции $\bar{v} = f(v)$ и $F(v) = f(v) - v$, где $\bar{v} = f(v)$ — функция последования на дуге l, определенная при значениях $|v| < v^*$ ($v^* > 0$). Так как по условию L_0 — двойной предельный цикл ([3],[4]), то мы имеем

$$F(0) = 0, \quad F'(0) = 0, \quad F''(0) \neq 0. \qquad (2)$$

* Хотя определения 1^1, а также приводимой ниже теоремы 2 нет в работе ([1]) Д. А. Гудкова в той форме, в которой они здесь даны, однако это определение и теорема непосредственно вытекают из работы ([1]).

** Кривые C_1 и C_2 не являются ε-тождественными в $\bar{g}$ либо 1) когда вообще не существует топологического отображения $\bar{g}$ на себя, при котором точки кривых C_1 и C_2 отображаются друг на друга, либо 2) когда топологические отображения $\bar{g}$ на себя, при которых точки кривых C_1 и C_2 отображаются друг в друга, существуют, но при любом из таких отображений найдется пара соответствующих друг другу точек области $\bar{g}$, находящихся на расстоянии, большем ε.

Пусть $x = \varphi(t)$, $y = \psi(t)$ параметрические уравнения цикла L_0. Введем обозначения $p(x, y) = P(x, y) - P_0(x, y)$, $q(x, y) = Q(x, y) - Q_0(x, y)$.

Лемма ([5]). *Существует* $\delta_0^+ > 0$ *такое, что у всякой динамической системы* $D_n \subset S_\delta(D_n^0)$ *на дуге* l *при значениях* $|v| < v^0$ *определены функции* $\bar{v} = \bar{f}(v, A_{ijk}, B_{ijk})$, $\breve{F}(v, A_{ijk}, B_{ijk}) = \tilde{f}(v, A_{ijk}, B_{ijk}) - v$, *где* $\bar{v} = \tilde{f}(v, A_{ijk}, B_{ijk})$ *— функция последования; эти функции являются аналитическими функциями своих аргументов и при условии* $\tilde{F}'(0, A_{ijk}^0, B_{ijk}^0) = F'(0) = 0$ *линейные члены в разложении функции* $\tilde{F}(v, A_{ijk}, B_{ijk})$ *по степеням* $A_{ijk} - A_{ijk}^0$, $B_{ijk} - B_{ijk}^0$ *имеют вид*

$$\int_0^\tau [P_0(\varphi, \psi) q(\varphi, \psi) - Q_0(\varphi, \psi) p(\varphi, \psi)] \exp\left\{\int_0^t [P'_{0x}(\varphi, \psi) + Q'_{0y}(\varphi, \psi)]\, ds\right\} dt. \quad (3)$$

Рассмотрим теперь динамическую систему частного вида, именно систему, дающую «поворот поля» ([6]):

$$\frac{dx}{dt} = P_0(x, y) + \mu Q_0(x, y), \qquad \frac{dy}{dt} = Q_0(x, y) + \mu P_0(x, y).$$

В пространстве $\mathcal{R}_N$ система (D_n^μ) определяет, очевидно, прямую, уравнение которой (μ — параметр)

$$A_{ijk} = A_{ijk}^0 + \mu B_{ijk}^0, \qquad B_{ijk} = B_{ijk}^0 + \mu A_{ijk}^0. \quad (d_1)$$

Следующая теорема вносит точный смысл в интуитивно ясную аналогию между «семейством» динамических систем D_n^μ (дающих поворот поля) и семейством (1) алгебраических кривых.

Теорема 1^2 (аналогичная теореме 1^1). *Пусть динамическая система* D_n^0 *имеет двойной предельный цикл* L_0. *Тогда существуют* $\varepsilon_0 > 0$ *и* $\delta_0 > 0$ *такие, что*: 1) *все динамические системы* $D_n \subset S_{\delta_0}(D_n)$ *либо не имеют ни одного кратного предельного цикла в* $U_\varepsilon(L_0)$, *либо имеют в* $U_{\varepsilon_0}(L_0)$ *единственный двукратный предельный цикл*; 2) *системы* $D_n \subset S_{\delta_0}(D_n^0)$, *имеющие двойной предельный цикл, лежащий в* $U_{\varepsilon_0}(L_0)$, *образуют в* $S_{\delta_0}(D_n^0)$ *полость* $\psi(A_{ijk}, B_{ijk}) = 0$, *проходящую через точку* D_n^0; 3) *точки прямой* d_1, *пересекающей эту полость в точке* D_n^0, *при достаточно малых значениях* $\mu > 0$ *лежат в области, где* $\psi(A_{ijk}, B_{ijk}) > 0$, *а при достаточно малых* $\mu < 0$ *в области, где* $\psi(A_{ijk}, B_{ijk}) < 0$.

Доказательство. Существование величин $\varepsilon_0 > 0$ и $\delta_0 > 0$, удовлетворяющих утверждению 1) теоремы, элементарным образом следует из условий (2). Утверждение 2) доказывается следующим образом: для того чтобы динамическая система $D_n \subset S_{\delta_0}(D_n^0)$ имела в $U_{\varepsilon_0}(L_0)$ двойной предельный цикл, необходимо и достаточно, чтобы при некотором значении v, $|v_0| < v^*$, выполнялись условия:

$$\tilde{F}(v_0, A_{ijk}, B_{ijk}) = 0, \quad \tilde{F}'_v(v_0, A_{ijk}, B_{ijk}) = 0, \quad \tilde{F}''_{v^2}(v_0, A_{ijk}, B_{ijk}) \neq 0. \quad (4)$$

Так как $F''(0) = \tilde{F}''_{v^2}(0, A_{ijk}^0, B_{ijk}^0) \neq 0$, то из второго уравнения (4) v_0 может быть найдено в виде функции $v_0 = \gamma(A_{ijk}, B_{ijk})$, аналитической в некоторой окрестности точки $D_n^0 \subset \mathcal{R}_N$ и такой, что $\gamma(A_{ijk}^0, B_{ijk}^0) = 0$. Подставляя найденное выражение для v_0 в первое из уравнений (4), мы получим соотношение

$$\psi(A_{ijk}, B_{ijk}) = \tilde{F}[\gamma(A_{ijk}, B_{ijk}), A_{ijk}, B_{ijk}] = 0. \quad (5)$$

Покажем, что производные $\psi'_{A_{ijk}}(A_{ijk}, B_{ijk})$, $\psi'_{B_{ijk}}(A_{ijk}, B_{ijk})$ при $A_{ijk} = A_{ijk}^0$, $B_{ijk} = B_{ijk}^0$ не могут быть равны нулю одновременно, т. е. что многообразие (5) является полостью в некоторой окрестности D_n^0, кото-

рую мы можем считать, надлежащим образом выбирая $\delta_0 > 0$, совпадающей с $S_{\delta_0}(D_n^0)$.

Принимая во внимание (2), получаем

$$\psi'_{A_{ijk}}(A^0_{ijk}, B^0_{ijk}) = \widetilde{F}'_{A_{ijk}}(0, A^0_{ijk}, B^0_{ijk})$$

и аналогичные выражения для $\psi'_{B_{ijk}}(A^0_{ijk}, B^0_{ijk})$. В частном случае системы (D_n^μ) функция $\widetilde{F}(v, A_{ijk}, B_{ijk})$ имеет вид

$$\widetilde{F}(v, A^0_{ijk} + \mu B^0_{ijk}, B^0_{ijk} - \mu A^0_{ijk}) F^*(v, \mu).$$

Если все производные $\widetilde{F}_{A_{ijk}}(0, A^0_{ijk}, B^0_{ijk})$; $\widetilde{F}'_{B_{ijk}}(0, A^0_{ijk}, B^0_{ijk})$ обращаются в нуль, то, очевидно, $F^{*'}_\mu(0, 0) = 0$. Но это невозможно, так как, в силу (3), нетрудно видеть, что

$$F^{*'}_\mu(0, 0) = \int_0^\tau [P_0^2(\varphi, \psi) + Q_0^2(\varphi, \psi)] \exp\left\{\int_0^t [P'_{0x}(\varphi, \psi) + Q'_{0y}(\varphi, \psi)]\, ds\right\} dt \neq 0 \quad (6)$$

Утверждение 3) теоремы непосредственно следует из (6). Теорема доказана.

Определение 1^2. Разбиения данной замкнутой области $\bar{g}$ на траектории системы D_1 и на траектории системы D_2 называются ε-тождественными, если существует топологическое отображение области $\bar{g}$ на себя, при котором точки, лежащие на одной и той же траектории (или полутраектории) системы D_1, отображаются в точки, лежащие на одной и той же траектории или полутраектории системы D_2, и наоборот, и при этом расстояние между точками, являющимися отображениями друг друга, меньше ε.

Пусть ε_0 — та же величина, что и в теореме 1^2; $\bar{g}_0$ — целиком лежащая в $U_{\varepsilon_0}(L_0)$ замкнутая область, содержащая цикл L_0, кроме L_0 больше ни одного предельного цикла системы D_n^0 и ни одного состояния равновесия, причем граница области $\bar{g}_0$ состоит из двух циклов без контакта ([7]).

Теорема 2^2 (аналогичная теореме 2^1). 1) *При сколь угодно малых значениях μ_1 и μ_2 разных знаков разбиения на траектории области $\bar{g}_0$, определенные динамическими системами $D_n^{\mu_1}$ и $D_n^{\mu_2}$ ($D_n^{\mu_2} \subset S_{\delta_0}(D_n^0)$, $D_n^{\mu_2} \subset S_{\delta_0}(D_n^0)$), имеют различные топологические структуры (у одной из этих систем в области $\bar{g}$ не лежит ни одного предельного цикла, а у другой два грубых предельных цикла).* 2) *При всяком $\varepsilon > 0$ существует $\mu^0 > 0$ такое, что у любых систем $D_n^{\mu_1}$ и $D_n^{\mu_2}$, у которых μ_1 и μ_2 имеют одинаковые знаки и при этом $|\mu_1| < \mu^0$, $|\mu_2| < \mu^0$, разбиения области g_0 на траектории ε-тождественны* *.

Горьковский исследовательский
физико-технический институт
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
12 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. А. Гудков, ДАН, **98**, № 3 (1954). [2] Р. Уокер, Алгебраические кривые, ИЛ, 1952. [3] А. Андронов, Е. Леонтович, ДАН, **99**, № 6 (1954). [4] А. Андронов, Е. Леонтович, Матем. сборн., **40** (82), 2 (1956). [5] Н. Отроков, Матем. сборн., **41** (83), 4 (1957). [6] G. F. D. Duff, Ann. of Math., **57** (2) (1953). [7] А. Пуанкаре, О кривых, определяемых дифференциальными уравнениями, 1947.

---

* Для алгебраических уравнений $f(x) = \sum_{i+k=n} a_{ik} x^i$ можно рассмотреть проективное пространство r_n коэффициентов, полностью аналогичное пространствам R_n и $\mathscr{R}_n$. В случае, когда при данных $a_{ik} = a^0_{ik}$ уравнение $f_0(x) = \Sigma a^0_{ik} x^i = 0$ имеет двукратный корень x_0 (так что $f_0(x) = 0$, $f'_0(x_0) = 0$, $f''_0(x_0) \neq 0$), можно, очевидно, сформулировать два элементарных предложения, полностью аналогичных соответственно теоремам 1^1, 1^2 и 2^1, 2^2.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

МАТЕМАТИКА

Л. Г. МИХАЙЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБОБЩЕННОЙ СИСТЕМЫ КОШИ — РИМАНА, КОГДА КОЭФФИЦИЕНТЫ ИМЕЮТ ОСОБЕННОСТИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком Н. И. Векуа 25 VI 1959)

Обобщенная система Коши — Римана

$$\frac{\partial w}{\partial \bar{z}} = A(z)\, w + B(z)\, \bar{w} + F(z) \tag{1}$$

хорошо изучена в работах И. Н. Векуа при непрерывных A, B, F ([1]) и затем при A, $B \in L_p$, $p > 2$ ([3]).

Мы будем рассматривать уравнение

$$\frac{\partial w}{\partial \bar{z}} = \frac{a(z)}{|z|}\, w + \frac{b(z)}{|z|}\, \bar{w} + \frac{c(z)}{|z|} \tag{2}$$

и соответствующее ему интегральное уравнение

$$w(z) = g(z) - \frac{1}{\pi} \iint\limits_D \frac{a(\zeta)\, w(\zeta) + b(\zeta)\, \overline{w(\zeta)}}{|\zeta|\,(\zeta - z)}\, ds, \tag{3}$$

где $g(z) = \Phi(z) - \frac{1}{\pi} \iint\limits_D \frac{c(\zeta)\, ds}{|\zeta|\,(\zeta - z)}$ и $\Phi(z)$ — голоморфная функция.

Некоторые результаты для уравнения (2) были получены в ([6]) без исследования интегрального уравнения. При $b \equiv 0$ интегральное уравнение (3) изучалось в работах ([5,8]), причем в ([5]) интеграл понимался в смысле главного значения.

В настоящей работе мы изучим интегральное уравнение (3), что позволит распространить всю теорию И. Н. Векуа. Будут рассмотрены также основные граничные задачи и эллиптические уравнения второго порядка.

1. Пусть $S(D)$ обозначает пространство ограниченных измеримых функций с обычным определением нормы $\| f \|_S = \sup\limits_{z \in D} |f(z)|$. Под символами sup и inf здесь и всюду в дальнейшем будут пониматься существенные точные границы. Введем класс $S_\alpha(D)$, $\alpha \geqslant 0$ функций, представимых в виде $f(z) = f_0(z) / |z|^\alpha$, где $f_0(z) \in S(D)$. Определив норму $\| f \|_{S_\alpha} = \sup\limits_{z \in D} |z|^\alpha |f(z)|$, очевидно превратим S_α в полное линейное нормированное пространство.

Рассмотрим оператор $\mathbf{T}w \equiv -\frac{1}{\pi} \iint\limits_D \frac{a(\zeta)\, w(\zeta) + b(\zeta)\, \overline{w(\zeta)}}{|\zeta|\,(\zeta - z)}\, ds$. При $w(z) \in S_\alpha$, $0 < \alpha < 1$, имеем

$$|\mathbf{T}w| \leqslant \frac{1}{\pi} \iint\limits_D \frac{|a(\zeta)| + |b(\zeta)|}{|\zeta|^{1+\alpha}\, |\zeta - z|}\, |\zeta|^\alpha\, |w(\zeta)|\, ds \leqslant$$

$$\leqslant \| w(z) \|_{S_\alpha} \frac{1}{\pi} \iint\limits_D \frac{|a(\zeta)|, + |b(\zeta)|}{|\zeta|^{1+\alpha}\, |\zeta - z|}\, ds \leqslant \frac{K_\alpha}{|z|^\alpha} \| w \|_{S_\alpha},$$

где

$$K_\alpha = \sup_{z\in D} |z|^\alpha \frac{1}{\pi} \iint_D \frac{|a(\zeta)| + |b(\zeta)|}{|\zeta|^{1+\alpha}} \frac{ds}{|\zeta - z|}. \tag{4}$$

При $0 < \alpha < 1$ и $a(z)$, $b(z) \in S(D)$ величина K_α конечна и оператор $\mathbf{T}$ преобразует S_α, $0 < \alpha < 1$, в себя, линеен и ограничен, причем $\|\mathbf{T}\|_{S_\alpha} \leqslant K_\alpha$.

Теорема 1. *Если* $a(z)$, $b(z) \in S(D)$, $g(z) \in S_\alpha(D)$, $0 < \alpha < 1$ *и* $K_\alpha < 1$, *где* K_α *дается формулой* (4), *то интегральное уравнение* (3) *имеет, и притом единственное, решение класса* S_α.

В дополнение к теореме 1 можно доказать, что *число линейно независимых решений однородного уравнения* (3) *всегда конечно в* S_α, $\alpha < 1$, *и не превосходит* $[2\mu + \alpha]$, *где* $\mu \sup_{z=0} |a(z)| + \sup_{z=0} |b(z)|$ *и* $[x]$ *означает целую часть числа* x; *в частности, при* $2\mu + \alpha < 1$ *уравнение не имеет решений, отличных от нулевого.*

Величину K_α можно оценить сверху и снизу

$$\frac{2(\nu - \varepsilon)}{1 - \alpha} \leqslant K_\alpha \leqslant MQ(\alpha), \quad 0 < \alpha < 1, \tag{5}$$

где

$M = \sup_{z\in D} |a(z)| + \sup_{z\in D} |b(z)|$, $\nu = \inf_{z=0} |a(z)| + \inf_{z=0} |b(z)|$, $\varepsilon > 0$ — произвольно малое число, $Q(\alpha) = \frac{1}{\pi} \iint_{D_\infty} \frac{ds}{|\zeta|^{1+\alpha}} \frac{ds}{|\zeta - z|}$ и D_∞ — вся плоскость. Неравенства (5) не зависят от формы и размеров области и дают эффективные оценки границ применимости теоремы 1. Если $MQ(\alpha) < 1$, то метод последовательных приближений сходится для всякой области. Пример 2 показывает, что при $2\nu > 1 - \alpha$ метод последовательных приближений может расходиться для всякой области.

Пример 1. Пусть D_R — круг $|z| \leqslant R$ и дано уравнение

$$f(z) = -\frac{\lambda}{\pi} \iint_{D_R} \frac{\overline{f(\zeta)}}{\zeta(\zeta - z)}\, ds + C. \tag{6}$$

Применяя метод последовательных приближений, получим

$$f(z) = C + \bar{C}\lambda \ln\frac{|z|^2}{R^2} + C\frac{|\lambda|^2}{2}\left(\ln\frac{|z|^2}{R^2}\right)^2 + \bar{C}\frac{\lambda|\lambda|^2}{3!}\left(\ln\frac{|z|^2}{R^2}\right)^3 + \ldots$$

Ряд сходится при всех λ и суммируется через элементарные функции

$$f(z) = \frac{1}{2}\left(C - \bar{C}\frac{\lambda}{|\lambda|}\right)\left(\frac{|z|}{R}\right)^{-2|\lambda|} + \frac{1}{2}\left(C + \bar{C}\frac{\lambda}{|\lambda|}\right)\left(\frac{|z|}{R}\right)^{2|\lambda|}.$$

При $|\lambda| < 1/2$ интегральное уравнение (6) имеет единственное решение класса $S_{2|\lambda|}$.

Пример 2.

$$f(z) = -\frac{\lambda}{\pi} \iint_{D_R} \frac{\overline{f(\zeta)}}{\zeta(\zeta - z)}\, ds + \frac{|z|^\alpha}{z}, \quad \alpha > 0. \tag{7}$$

Аналогично примеру 1 получаем

$$f(z) = \frac{|z|^\alpha}{z}\left[1 + \lambda\frac{2}{\alpha} + |\lambda|^2\left(\frac{2}{\alpha}\right)^2 + \ldots\right].$$

При $|\lambda| < \alpha/2$ ряд сходится и дает решение

$$f(z) = \frac{1 + \frac{2}{\alpha}\lambda}{1 - \left(\frac{2}{\alpha}|\lambda|\right)^2} \frac{|z|^\alpha}{z}.$$

Выбирая α, получим свободные члены и решения любого класса S_β, $0 \leqslant \beta < 1$. Однородное уравнение (7) имеет решение $|z|^{2\lambda}/z$ при вещественных $\lambda > 0$.

Примеры 1 и 2 полностью иллюстрируют теорему 1, оценки (5) и другие выводы.

2. Вернемся к уравнению (2).

Теорема 2. *Пусть* $a(z)$, $b(z) \in S(D)$, $c(z) \in S_\alpha(D)$, $0 < \alpha < 1$ *и* $K_\alpha < 1$. *Тогда все решения уравнения* (2) *класса* S_α *даются формулой*

$$w(z) = g(z) + \iint_D \left[\Gamma_1(z, \zeta)\, g(\zeta) + \Gamma_2(z, \zeta)\, \overline{g(\zeta)}\right] ds, \tag{8}$$

где $g(z) = \Phi(z) - \frac{1}{\pi}\iint_D \frac{c(\zeta)\, ds}{|\zeta|(\zeta - z)}$ *и* $\Phi(z)$ — *произвольная аналитическая функция.*

Теорема 2 допускает обобщение: *если в уравнении* (1) A, $B \in S_1(D)$ *и* $F \in S_{n+1+\alpha}(D)$, *где число* $n > 0$ *целое и* $0 < \alpha < 1$, *то при* $K_\alpha < 1$ *уравнение* (1) *имеет решения класса* $S_{n+\alpha}$. *Если* $F \in S_\alpha(D)$, $\alpha < 1$, *то существуют ограниченные решения.*

Особо рассмотрим однородное уравнение

$$\frac{\partial w}{\partial \bar{z}} = \frac{a(z)}{|z|} w + \frac{b(z)}{|z|} \bar{w}. \tag{2^0}$$

Его решения допускают представление ([2])

$$w(z) = \varphi(z)\, e^{\omega(z)}, \tag{9}$$

где $\varphi(z)$ — аналитическая функция, а для $e^{\omega(z)}$ имеем оценки ([6])

$$K_1 |z|^{2\mu+\varepsilon} \leqslant \left|\frac{w(z)}{\varphi(z)}\right| = |e^{\omega(z)}| \leqslant K_2 |z|^{-(2\mu+\varepsilon)}. \tag{10}$$

Аналогично ([2,7]) доказывается обращение формулы (9) и теорема 3.

Теорема 3. *Если* $2\mu < 1$ *и* $K_{2\mu} < 1$, *то в классе функций с изолированными особыми точками между решениями уравнения* (2^0) *и аналитическими функциями существует взаимно-однозначное соответствие, причем их отношение удовлетворяет неравенствам* (10).

Отсюда, в частности, следует, что уравнение (2^0) всегда имеет решения, как угодно гладкие в особой точке. Теорема 3 позволяет переносить различные факты из теории аналитических функций. Рассмотрим основные граничные задачи для уравнения (2^0) (ср. ([1,7]))

$$\operatorname{Re}[\overline{G(t)}\, w^+(t)] = h(t), \tag{I}$$

$$w^+(t) = G(t)\, w^-(t) + g(t), \quad w^-(\infty) = 0. \tag{II}$$

Эти задачи сводятся к аналогичным задачам для $\varphi(z)$. Если поведение $w(z)$ в точке $z = 0$ оставить неопределенным в рамках неравенств (10), то на задачи I, II переносятся все соответствующие теоремы из теории аналитических функций.

Если требовать ограниченности $w(z)$ в точке $z=0$, то характер разрешимости будет либо таким же, как в кла се аналитических функций, либо как в задаче с индексом, меньшим на единицу. Реальность обоих случаев подтверждается примерами из ([6]). В частности, можно высказать следующее утверждение:

Теорема 4. *Пусть* $D-(m+1)$*-связная область,* L *— ее граница,* $\varkappa=\operatorname{Ind}_L G(t)$ *и для уравнения* (2⁰) *выполнены условия* $2\mu<1$, $K_{2\mu}<1$. *Тогда задача* I *при* $\varkappa>m$ *и задача* II *при* $\varkappa>0$ *всегда имеют решения, ограниченные в особой точке. При* $\varkappa<0$ *однородные задачи не имеют решений, отличных от нулевого, а неоднородные разрешимы лишь при выполнении дополнительных условий.*

3. Рассмотрим эллиптическое уравнение

$$\Delta u+\frac{p(x,y)}{r}u'_x+\frac{q(x,y)}{r}u'_y=\frac{f(x,y)}{r}, \tag{11}$$

где $p,\ q\in S(D)$, $f\in S_\alpha(D)$, $\alpha<1$, $r=\sqrt{x^2+y^2}$ и начало координат лежит внутри области D, которую будем считать односвязной. Полагая $u'_x-iu'_y=w(z)$, получим вместо (11) уравнение (1), где $A=-\frac{1}{4}\frac{p+iq}{r}$ $B=-\frac{1}{4}\frac{p-iq}{r}$, $F=\frac{f}{2r}$. В данном случае величина K_α имеет вид

$$K_\alpha=\sup_{z\in D}\frac{r^\alpha}{2\pi}\iint_D\frac{\sqrt{p^2(\xi,\eta)+q^2(\xi,\eta)}}{|\zeta|^{1+\alpha}|\zeta-z|}ds\quad(\zeta=\xi+i\eta). \tag{12}$$

При $K_\alpha<1$ уравнение (1) имеет решение $w(z)\in S_\alpha$, $\alpha<1$. По $w(z)$ однозначно находится $u(x,y)$, причем $u(x,y)$ непрерывна и удовлетворяет условию Гельдера. При достаточно малых $p,\ q$ решение всегда существует для любой области и его можно находить методом последовательных приближений.

Граничная задача о косой производной $\alpha u'_x+\beta u'_y=\gamma$ для эллиптического уравнения (11) сводится к задаче I для уравнения (1) и тем самым получает полное решение ([1]).

Известны общие исследования эллиптических уравнений, когда коэффициенты имеют различные особенности ниже первого порядка ([9]) или когда они суммируемы со степенью $p<2$ ([4]).

Особенности первого порядка до сих пор почти не изучены. Принцип максимума исследовался в работе ([10]) (см. теорему 7 и пример 2).

Уравнение (11) можно записать в виде $r\Delta u+pu'_x+qu'_y=f$. В точке $r=0$ нарушается условие эллиптичности и наступает вырождение порядка до первого. Точно так же для уравнения (2), переписанного в виде $|z|\frac{\partial w}{\partial\bar z}=aw+\overline{bw}+c$, в точке $z=0$ наступает вырождение порядка до нулевого.

Пользуюсь случаем выразить благодарность акад. И. Н. Векуа за ценные указания.

Таджикский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
24 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Н. Векуа, Матем. сборн., **31** (73), 2 (1952). [2] И. Н. Векуа, ДАН, **98**. № 2 (1954). [3] И. Н. Векуа, Чехословацк. матем. журн., 6 (81) (1956). [4] И. Н. Векуа, ДАН, **101**, № 4 (1955). [5] Л. Г. Михайлов, ДАН, **119**, № 1 (1958). [6] Л. Г. Михайлов, Научн. докл. высш. школы, физ.-матем. сер., № 3 (1958), [7] Л. Г. Михайлов, Уч. зап. Таджикск. унив., **10** (1957). [8] Л. Г. Михайлов, Уч. зап. Таджикск. унив., 16 (1958). [9] К. Миранда, Уравнения с частными производными эллиптического типа, ИЛ, 1957, стр. 101—104. [10] Д. Гильбарг, Джеймс Серрин, Математика, сборн. пер., **2**, 6, 1958.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

МАТЕМАТИКА

А. Б. НЕРСЕСЯН

РАЗЛОЖЕНИЕ ПО СОБСТВЕННЫМ ФУНКЦИЯМ ИНТЕГРО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ С ЗАПАЗДЫВАЮЩИМ АРГУМЕНТОМ

(Представлено академиком В. А. Амбарцумяном 9 VII 1959)

В предлагаемом сообщении исследуется краевая задача типа Штурма — Лиувилля, содержащая как частный случай краевую задачу для дифференциального уравнения второго порядка с запаздывающим аргументом.

1°. Рассмотрим на конечном отрезке $[0, l]$ оператор

$$Ly = -y'' + \sum_{i=1}^{m} q_i(x)\, y(x - \Delta_i(x)) + \int_0^x K(x, t)\, y(t)\, dt, \qquad (1{,}1)$$

где

$$\Delta_i(x) \geqslant 0, \quad \Delta_i(l) < l, \quad \Delta_i'(x) \leqslant \theta < 1 \quad (i = 1, 2, \ldots, m;\ 0 \leqslant x \leqslant l). \qquad (1{,}2)$$

Функции $q_i(x)$ действительны, непрерывны при $0 \leqslant x - \Delta_i(x) \leqslant l$ $(i = 1, 2, \ldots, m)$ и

$$q_i(x) \equiv 0 \quad \text{при } x - \Delta_i(x) < 0 \ (i = 1, 2, \ldots, m), \qquad (1{,}3)$$

а ядро $K(x, t)$ действительно и удовлетворяет условию

$$\int_0^l \int_t^l |K(t_1, t)|\, dt_1\, dt < +\infty. \qquad (1{,}4)$$

Обозначим

$$\varphi_i(x) \equiv x - \Delta_i(x) \quad (i = 1, 2, \ldots, m;\ 0 \leqslant x \leqslant l). \qquad (1{,}5)$$

Согласно условиям (1,2) существуют функции

$$\psi_i(x) = \varphi_i^{-1}(x) \equiv x + \Delta_i^*(x) \quad (i = 1, 2, \ldots, m;\ 0 \leqslant x \leqslant \varphi_i(l)), \qquad (1{,}5^*)$$

где

$$\Delta_i^*(x) \geqslant 0, \qquad \frac{d}{dx}\Delta_i^*(x) = \frac{\Delta_i'(x)}{1 - \Delta_i'(x)} \qquad (i = 1, 2, \ldots, m). \qquad (1{,}2^*)$$

Введем оператор

$$L^*z = -z'' + \sum_{i=1}^{m} q_i^*(x)\, z(x + \Delta_i^*(x)) + \int_x^l K(t, x)\, z(t)\, dt, \qquad (1{,}1^*)$$

где

$$q_i^*(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } \varphi_i(l) < x < l, \\ q_i(\psi_i(x))\,\psi_i'(x) & \text{при } 0 \leqslant x \leqslant \varphi_i(l). \end{cases} \quad (i = 1, 2, \ldots, m) \qquad (1{,}3^*)$$

Рассматриваются следующие две краевые задачи, которые естественно назвать взаимно-сопряженными:

$$(A)\begin{cases} Ly = \lambda y, & (1,6)\\ y(0)\cos\alpha + y'(0)\sin\alpha = 0, & (1,7)\\ y(l)\cos\beta + y'(l)\sin\beta = 0; & (1,8)\end{cases}$$

$$(A^*)\begin{cases} L^*z = \lambda z, & (1,6^*)\\ z(0)\cos\alpha + z'(0)\sin\alpha = 0, & (1,7^*)\\ z(l)\cos\beta + z'(l)\sin\beta = 0, & (1,8^*)\end{cases}$$

где α и β — действительные параметры.

Пусть $y(x, \lambda)$ и $z(x, \lambda)$ являются соответственно решениями задач

$$Ly = \lambda y, \quad 0 \leqslant x \leqslant l; \qquad y(0, \lambda) = \sin\alpha; \qquad y_x'(0, \lambda) = -\cos\alpha; \quad (1,9)$$
$$L^*z = \lambda z, \quad 0 \leqslant x \leqslant l; \qquad z(l, \lambda) = \sin\beta; \qquad z_x'(l, \lambda) = -\cos\beta. \quad (1,9^*)$$

Задача (1,9) есть задача Коши для дифференциального уравнения с запаздывающим аргументом, задача же (1,9*) есть задача Коши для дифференциального уравнения с опережающим аргументом. Задачи (1,9) и (1,9*) имеют единственные решения на отрезке $[0, l]$ (см., например, [1]), которые являются целыми функциями от λ типа l.

2°. Из условия (1,8) следует, что собственные значения задачи (A) суть нули целой функции

$$\omega(\lambda) = y(l, \lambda)\cos\beta + y_x'(l, \lambda)\sin\beta. \qquad (2,1)$$

Аналогично собственные значения задачи (A*) суть нули целой функции

$$\omega^*(\lambda) = -z(0, \lambda)\cos\alpha - z_x'(0, \lambda)\sin\alpha. \qquad (2,1^*)$$

Лемма 1. *Собственные значения задач* (A) *и* (A*) *совпадают. Кроме того, справедливы соотношения*

$$\omega(\lambda) \equiv \omega^*(\lambda), \qquad (2,2)$$

$$\int_0^l y(x, \lambda)\, z(x, \mu))\, dx = \frac{\omega(\lambda) - \omega(\mu)}{\lambda - \mu} \qquad (\lambda \neq \mu); \qquad (2,3)$$

в частности,

$$\int_0^l y(x, \lambda)\, z(x, \lambda)\, dx = \omega'(\lambda). \qquad (2,3')$$

Справедливы следующие асимптотические формулы.

Лемма 2. *При* $|\lambda| \to \infty$ *равномерно относительно* $x \in [0, l]$

$$y(x, \lambda) = \sin\alpha\cos\sqrt{\lambda}\, x - \cos\alpha\frac{\sin\sqrt{\lambda}\, x}{\sqrt{\lambda}} + \left(\frac{\sin\alpha}{\sqrt{\lambda}} + \frac{\cos\alpha}{\lambda}\right) O\left(e^{|\operatorname{Im}\sqrt{\lambda}|\, x}\right), \quad (2,4)$$

$$z(x, \lambda) = \sin\beta\cos\sqrt{\lambda}\,(l - x) + \cos\beta\frac{\sin\sqrt{\lambda}\,(l-x)}{\sqrt{\lambda}} +$$
$$+ \left(\frac{\sin\beta}{\sqrt{\lambda}} + \frac{\cos\beta}{\lambda}\right) O\left(e^{|\operatorname{Im}\sqrt{\lambda}|\,(l-x)}\right),$$

$$\omega(\lambda) = -\sin\alpha\sin\beta\sqrt{\lambda}\sin\sqrt{\lambda}\, l + \sin(\alpha - \beta)\cos\sqrt{\lambda}\, l - \qquad (2,5)$$
$$-\cos\alpha\cos\beta\frac{\sin\sqrt{\lambda}\, l}{\sqrt{\lambda}} + \left(\sin\alpha\sin\beta + \frac{\sin(\alpha-\beta)}{\sqrt{\lambda}} + \frac{\cos\alpha\cos\beta}{\lambda}\right) O\left(e^{|\operatorname{Im}\sqrt{\lambda}|\, l}\right).$$

Из лемм 1 и 2 следует:

Лемма 3. *Все достаточно большие по модулю собственные значения задач* (A) *и* (A*) *положительны, являются простыми корнями функции* $\omega(\lambda)$ *и имеют вид:*

а) *при* $\sin\alpha \neq 0$, $\sin\beta \neq 0$ *или* $\sin\alpha = \sin\beta = 0$

$$\sqrt{\lambda_n} = \frac{\pi n}{l} + O\left(\frac{1}{n}\right) \quad (n \geqslant n_0); \tag{2,6}$$

б) *при* $\sin\alpha = 0$, $\sin\beta \neq 0$ *или* $\sin\alpha \neq 0$, $\sin\beta \neq 0$

$$\sqrt{\lambda_n} = \frac{\pi}{l}\left(n + \frac{1}{2}\right) + O\left(\frac{1}{n}\right) \quad (n \geqslant n_0). \tag{2,7}$$

Лемма 4. *Пусть функции* $q_i(x)$ $(i = 1, 2, \ldots, m)$ *имеют почти всюду на* $[0, l]$ *ограниченные первые производные и*

$$K(x, t) = \frac{K_1(x, t)}{(x-t)^\sigma}, \quad 0 \leqslant \sigma \leqslant 1,$$

причем

$$\text{или} \int_0^l \left|\frac{\partial}{\partial x} K_1(x, t)\right| dx \leqslant M < +\infty, \quad 0 \leqslant t \leqslant l,$$

$$\text{или} \int_0^l \left|\frac{\partial}{\partial t} K_1(x, t)\right| dt \leqslant M < +\infty, \quad 0 \leqslant x \leqslant l, \tag{2,8}$$

где M *не зависит от* x *и* t. *Тогда при* $\lambda \to +\infty$ $(\operatorname{Im}\sqrt{\lambda} = 0)$ *справедливы уточненные асимптотические формулы*

$$y(x, y) = \sin\alpha\cos\sqrt{\lambda}x - \cos\alpha\frac{\sin\sqrt{\lambda}x}{\sqrt{\lambda}} +$$

$$+ \frac{\sin\alpha}{2\sqrt{\lambda}}\left\{\int_0^x \sum_{i=0}^m \sin\sqrt{\lambda}\,(x - \Delta_i(t))\, q_i(t)\, dt + O\left(\lambda^{\frac{\sigma-1}{2}}\right)\right\} +$$

$$+ \frac{\cos\alpha}{2\lambda}\left\{\int_0^x \sum_{i=1}^m \cos\sqrt{\lambda}\,(x - \Delta_i(t))\, q_i(t)\, dt + O\left(\lambda^{\frac{\sigma-1}{2}}\right)\right\}, \tag{2,9}$$

$$z(x, \lambda) = \sin\beta\cos\sqrt{\lambda}\,(l-x) + \cos\beta\frac{\sin\sqrt{\lambda}(l-x)}{\sqrt{\lambda}} +$$

$$+ \frac{\sin\beta}{2\sqrt{\lambda}}\left\{\int_x^l \sum_{i=}^m \sin\sqrt{\lambda}\,(l - x - \Delta_i^*(t))\, q_i^*(t)\, dt + O\left(\lambda^{\frac{\sigma-1}{2}}\right)\right\} -$$

$$- \frac{\cos\beta}{2\lambda}\left\{\int_0^l \sum_{i=1}^m \cos\sqrt{\lambda}\,(l - x - \Delta_i^*(t))\, q_i^*(t)\, dt + O\left(\lambda^{\frac{\sigma-1}{2}}\right)\right\}, \tag{2,9*}$$

$$\omega(\lambda) = -\sqrt{\lambda}\sin\alpha\sin\beta\sin\sqrt{\lambda}\,l + \sin(\alpha-\beta)\cos\sqrt{\lambda}\,l -$$

$$- \cos\alpha\cos\beta\frac{\sin\sqrt{\lambda}\,l}{\sqrt{\lambda}} + \frac{\sin\alpha\sin\beta}{2}\left\{\int_0^l \sum_{i=1}^m \cos\sqrt{\lambda}\,(l - \Delta_i(t))\, q_i(t)\, dt +\right.$$

$$\left. + O\left(\lambda^{\frac{\sigma-1}{2}}\right)\right\} + \frac{\sin(\alpha-\beta)}{2\sqrt{\lambda}}\left\{\int_0^l \sum_{i=1}^m \sin\sqrt{\lambda}\,(l - \Delta_i(t))\, q_i(t)\, dt + O\left(\lambda^{\frac{\sigma-1}{2}}\right)\right\} -$$

$$- \frac{\cos\alpha\cos\beta}{2\lambda}\left\{\int_x^l \sum_{i=1}^m \sin\sqrt{\lambda}\,(l - \Delta_i(t))\, q_i(t)\, dt + O\left(\lambda^{\frac{\sigma-1}{2}}\right)\right\}, \tag{2,10}$$

причем оценка порядка остаточных членов в формулах (2,9) *и* (2,9*) *равномерна при* $x \in [0, l]$.

Отметим, что формула (2,9) в частном случае, когда $K(x, t) \equiv 0$, $m = 1$ и $\Delta_1(0) = 0$, получена С. Б. Норкиным ([2]).

Из формулы (2,10) следует уточненная асимптотика собственных значений.

3°. Лемма 1 позволяет построить биортогональную систему по способу, предложенному в работе ([3]).

Пусть λ_n — p_n-кратный нуль функции $\omega(\lambda)$. Поставим в соответствие каждому λ_n две последовательности функций

$$\frac{\partial^j y(x, \lambda_n)}{\partial \lambda^j} \quad (j = 0, 1, \ldots, p_n - 1) \tag{3,1}$$

и

$$\sum_{k=1}^{p_n-j-1} \frac{b_{p_n-j-k-1}^{(n)}}{k!\, j!} \frac{\partial^k z(x, \lambda_n)}{\partial \lambda_n^k} \quad (j = 0, 1, \ldots, p_n - 1), \tag{3,1*}$$

где

$$b_k^{(n)} = \frac{1}{k!} \frac{d^k}{d\lambda^k} \left\{ \frac{(\lambda - \lambda_n)^{p_n}}{\omega(\lambda)} \right\}_{\lambda=\lambda_n} \quad (k = 0, 1, \ldots, p_n - 1).$$

Из леммы 3 следует, что при достаточно большом $R > 0$ всем $|\lambda_n| > R$ соответствуют две функции

$$y(x, \lambda_n), \quad \frac{z(x, \lambda_n)}{\omega'(\lambda_n)}. \tag{3,2}$$

Пусть $\{y_k(x)\}$ и $\{z_k(x)\}$ $(k = 0, 1, 2, \ldots)$ — множества всех функций соответственно вида (3,1) и (3,1*), пронумерованных в порядке возрастания модулей чисел λ_n. Из теоремы 1 работы ([3]) следует

Лемма 5. *Система* $\{y_k(x), z_k(x)\}$ $(k = 0, 1, 2, \ldots)$ *биортогональна на* $[0, l]$, *т. е.*

$$\int_0^l y_k(x) z_p(x)\, dx = \begin{cases} 0, & k \neq p, \\ 1, & k = p. \end{cases} \tag{3,3}$$

В дальнейшем мы будем полагать, что функции $q_i(x)$ $(i = 1, 2, \ldots, m)$ и $K(x, t)$ удовлетворяют условиям леммы 4.

Справедлива следующая теорема о разложении и о равносходимости.

Теорема. *При* $\sin\alpha \neq 0$, $\sin\beta \neq 0$ *для любой интегрируемой по Лебегу на* $(0, l)$ *функции* $f(x)$

$$\lim_{n\to\infty} \left\{ \sum_{k=0}^{n} y_k(x) \int_0^l f(t) z_k(t)\, dt - \frac{1}{l} \int_0^l f(t)\, dt - \frac{2}{l} \sum_{k=1}^{n} \cos\frac{\pi k}{l} x \int_0^l f(t) \cos\frac{\pi k}{l} t\, dt \right\} = 0$$

равномерно во всем интервале.

Соответствующие теоремы о равносходимости можно сформулировать и в случае, когда $\sin\alpha = 0$ или $\sin\beta = 0$, а также и для разложений по системе $\{z_k(x)\}$ $(k = 0, 1, \ldots)$.

Заметим, что все результаты пункта 3° остаются справедливыми, если функции $q_i(x)$ $(i = 1, 2, \ldots, m)$ и $K(x, t)$ считать комплекснозначными.

В заключение пользуюсь случаем выразить глубокую благодарность моему руководителю акад. АН АрмССР М. М. Джрбашяну, постановками задач и ценными советами которого я неоднократно пользовался.

Институт математики и механики
Академии наук АрмССР

Поступило
3 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Д. Мышкис, Линейные дифференциальные уравнения с запаздывающим аргументом, М.— Л., 1951. [2] С. Б. Норкин, Изв. высш. учебн. зав., Математика, № 6 (7) (1958). [3] М. М. Джрбашян, А. Б. Нерсесян, Изв. АН Арм ССР, сер. физ-матем., естеств. и техн. наук, **12**, № 5 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

МАТЕМАТИКА

Е. Т. СМОРКАЧЕВ

ЛОКАЛЬНОЕ НОМОГРАФИРОВАНИЕ БЕЗ ПЕРЕГРАДУИРОВОК

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 18 V 1959)

В настоящей заметке решается задача практического применения теории локального номографирования до малых 6-го порядка. Формулы, позволяющие строить локальные определители Массо для номографирования до малых 6-го, 7-го порядков, были найдены М. А. Крейнесом и Н. Д. Айзенштат (1).

Построение локальной номограммы, согласно результатам работы (1), производится следующим образом:

1. Данная функция $z=f(x, y)$ прямым допустимым преобразованием приводится к специальному виду $Z=F(X, Y)$.

2. Для функции $Z=F(X, Y)$ по формулам Крейнеса (1) строится локальный определитель Массо $\Delta\,[X, Y, Z]$.

3. Строится обратное допустимое преобразование и производится переградуировка шкал в определителе $\Delta[X, Y, Z]$.

Только после этого мы получим определитель Массо $\Delta(x, y, z)$, осуществляющий локальное номографирование функции $z=f(x, y)$. Ясно, что практика локального номографирования требует нахождения формул, позволяющих строить локальный определитель Массо $\Delta(x, y, z)$ сразу для функции $z=f(x, y)$.

Пусть $z=f(x, y)$ — функция 6 раз дифференцируемая в точке x_0, y_0. Будем предполагать $x_0=y_0=0$ и $z_0=f(x_0, y_0)=0$, что не уменьшает общности результата.

Для функции $z=f(x, y)$ имеем разложение

$$z=f(x, y)=p_{10}x+p_{01}y+p_{20}x^2+p_{11}xy+p_{02}y^2+\ldots+p_{06}y^6+o(\rho^6). \quad (1)$$

Это разложение подставляем в определитель Массо

$$\Delta(x, y, z)\equiv\begin{vmatrix} a_1x+a_2x^2+a_3x^3+\ldots & 1+\alpha_1x+\alpha_2x^2+\ldots & 1 \\ b_1y+b_2y^2+b_3y^3+\ldots & -1+\beta_1y+\beta_2y^2+\ldots & 1 \\ \frac{1}{2}z+ & c_3z^3+\ldots & \gamma_2z^2+\gamma_3z^3+\ldots \quad 1 \end{vmatrix}. \quad (2)$$

Раскладывая $\Delta\,[x, y, f(x, y)]$ в окрестности точки (0,0), будем приравнивать к нулю коэффициенты при всех членах до 5-го порядка включительно.

Приравнивая к нулю коэффициенты при членах 1-го измерения, получим систему

$$-a_1+p_{10}=0,$$
$$-b_1+p_{01}=0,$$

решая которую, получаем $a_1=p_{10}$, $b_1=p_{01}$.

Приравнивая к нулю коэффициенты при слагаемых 2-го порядка, получаем систему

$$-2a_2+\alpha_1 p_{10}+2p_{20}=0,$$
$$\beta_1 p_{10}-\alpha_1 p_{01}+2p_{11}=0,$$
$$-2b_2-\beta_1 p_{01}+2p_{02}=0,$$

решая которую, находим

$$a_2=\frac{1}{2}\alpha_1 p_{10}+p_{20},$$
$$\beta_1=\alpha_1\frac{p_{01}}{p_{10}}-2\frac{p_{11}}{p_{10}},$$
$$b_2=-\frac{1}{2}\alpha_1\frac{p_{01}^2}{p_{10}}+\frac{p_{01}p_{11}}{p_{10}}+p_{02}.$$

Коэффициенты при членах 3-го порядка дают систему

$$4c_3p_{10}^3-2\gamma_2p_{10}^3-2a_3=-\alpha_2p_{10}-\alpha_1p_{20}-2p_{30},$$
$$12c_3p_{10}^2p_{01}-2\gamma_2p_{10}^2p_{01}=\alpha_2p_{01}-2a_2\beta_1-\alpha_1p_{11}+\beta_1p_{20}-2p_{21},$$
$$12c_3p_{10}p_{01}^2+2\gamma_2p_{10}p_{01}^2=2\alpha_1b_2-\beta_2p_{10}+\beta_1p_{11}-\alpha_1p_{02}-2p_{12},$$
$$4c_3p_{01}^3+2\gamma_2p_{01}^3-2b_3=\beta_2p_{01}+\beta_1p_{02}-2p_{03}.$$

Решая ее, получаем

$$a_3=\frac{5}{6}\alpha_2p_{10}+\frac{1}{6}\beta_2\frac{p_{10}^3}{p_{01}^2}-\frac{1}{6}\alpha_1^2p_{10}-\frac{1}{6}\alpha_1\frac{p_{10}p_{11}}{p_{01}}+\frac{1}{6}\alpha_1p_{20}-\frac{1}{6}\alpha_1\frac{p_{10}^2p_{02}}{p_{01}^2}+$$
$$+\frac{2}{3}\frac{p_{20}p_{11}}{p_{01}}-\frac{2}{3}\frac{p_{10}p_{21}}{p_{01}}+\frac{1}{3}\frac{p_{10}^2p_{12}}{p_{01}^2}+\frac{1}{3}\frac{p_{10}p_{11}^2}{p_{01}^2}+p_{30},$$

$$b_3=-\frac{1}{6}\alpha_2\frac{p_{01}^3}{p_{10}^2}-\frac{5}{6}\beta_2p_{01}-\frac{1}{6}\alpha_1^2\frac{p_{01}^3}{p_{10}^2}+\frac{5}{6}\alpha_1\frac{p_{01}^3p_{11}}{p_{10}^2}+\frac{1}{6}\alpha_1\frac{p_{01}^3p_{20}}{p_{10}^3}-$$
$$-\frac{1}{6}\alpha_1\frac{p_{01}p_{02}}{p_{10}}-\frac{1}{3}\frac{p_{01}^2p_{20}p_{11}}{p_{10}^3}-\frac{2}{3}\frac{p_{01}p_{11}^2}{p_{10}^2}-\frac{2}{3}\frac{p_{01}p_{12}}{p_{10}}+\frac{1}{3}\frac{p_{01}^2p_{21}}{p_{10}^2}+\frac{p_{11}p_{02}}{p_{10}}+p_{03},$$

$$c_3=-\frac{1}{12}\frac{\alpha_1^2}{p_{10}^2}+\frac{1}{24}\frac{\alpha_2}{p_{10}^2}-\frac{1}{24}\frac{\beta_2}{p_{01}^2}+\frac{1}{6}\alpha_1\frac{p_{11}}{p_{10}^2p_{01}}-\frac{1}{24}\alpha_1\frac{p_{20}}{p_{10}^3}+\frac{1}{24}\alpha_1\frac{p_{02}}{p_{10}p_{01}^2}+$$
$$+\frac{1}{12}\frac{p_{20}p_{11}}{p_{10}^3p_{01}}-\frac{1}{12}\frac{p_{11}^2}{p_{10}^2p_{01}^2}-\frac{1}{12}\frac{p_{21}}{p_{10}^2p_{01}}-\frac{1}{12}\frac{p_{12}}{p_{10}p_{01}^2},$$

$$\gamma_2=-\frac{1}{4}\frac{\alpha_2}{p_{10}^2}-\frac{1}{4}\frac{\beta_2}{p_{01}^2}+\frac{1}{2}\frac{p_{21}}{p_{10}^2p_{01}}-\frac{1}{2}\frac{p_{12}}{p_{10}p_{01}^2}+\frac{1}{2}\alpha_1\frac{p_{11}}{p_{10}^2p_{01}}+\frac{1}{4}\alpha_1\frac{p_{20}}{p_{10}^3}+$$
$$+\frac{1}{4}\alpha_1\frac{p_{02}}{p_{10}p_{01}^2}-\frac{1}{2}\frac{p_{20}p_{11}}{p_{10}^3p_{01}}-\frac{1}{2}\frac{p_{11}^2}{p_{10}^2p_{01}^2}.$$

Приравнивая к нулю коэффициенты при членах 4-го порядка, мы получаем систему 5 уравнений, линейных относительно a_4, b_4, c_4, α_3, β_3, γ_3. Решая эту систему, получаем

$$a_4=-\frac{1}{3}\alpha_1\frac{p_{10}p_{21}}{p_{01}}-\frac{1}{3}\frac{p_{10}p_{11}p_{21}}{p_{01}^2}+\frac{1}{2}\beta_2\frac{p_{10}^2p_{20}}{p_{01}^2}-\frac{5}{12}\alpha_1^3p_{10}+\frac{17}{24}\alpha_1\alpha_2p_{10}-$$
$$-\frac{5}{24}\alpha_1\beta_2\frac{p_{10}^3}{p_{01}^2}+\frac{11}{12}\alpha_1^2\frac{p_{10}p_{11}}{p_{01}}-\frac{29}{24}\alpha_1^2p_{20}+\frac{5}{24}\alpha_1^2\frac{p_{10}^2p_{02}}{p_{01}^2}-\frac{1}{4}\alpha_1\frac{p_{20}p_{11}}{p_{01}}-$$

$$-\frac{11}{6}\alpha_1\frac{p_{10}p_{11}^2}{p_{01}^2}+\frac{1}{12}\alpha_2\frac{p_{10}p_{11}}{p_{01}}+\frac{2}{3}\beta_2\frac{p_{10}^3p_{11}}{p_{01}^3}-\frac{13}{12}\alpha_1\frac{p_{10}^2p_{11}p_{02}}{p_{01}^3}+\frac{4}{3}\frac{p_{20}p_{11}^2}{p_{01}^2}+$$

$$+\frac{4}{3}\frac{p_{10}p_{11}^3}{p_{01}^3}-\frac{1}{2}\alpha_1\frac{p_{10}p_{20}p_{02}}{p_{01}^2}-\frac{5}{6}\frac{p_{10}p_{20}p_{11}p_{02}}{p_{01}^3}+\frac{5}{6}\frac{p_{10}^2p_{02}p_{21}}{p_{01}^3}-$$

$$-\frac{5}{6}\frac{p_{10}^2p_{22}}{p_{01}^2}+\alpha_1p_{30}+\frac{4}{3}\frac{p_{10}^2p_{11}p_{12}}{p_{01}^3}-\frac{p_{11}p_{30}}{p_{01}}-3\gamma_3p_{10}^4+\frac{p_{10}p_{31}}{p_{01}}+$$

$$+\frac{5}{2}\alpha_2p_{20}-4\frac{p_{20}p_{21}}{p_{01}}-2\alpha_1\frac{p_{20}^2}{p_{10}}+4\frac{p_{20}^2p_{11}}{p_{10}p_{01}}+\frac{11}{6}\frac{p_{10}p_{20}p_{12}}{p_{01}^2}+p_{40},$$

$$b_4=-\frac{1}{4}\alpha_2\frac{p_{01}^3p_{11}}{p_{10}^3}-\frac{3}{2}\beta_2\frac{p_{01}p_{11}}{p_{10}}+\frac{4}{3}\frac{p_{01}^2p_{11}p_{21}}{p_{10}^3}-\frac{p_{01}p_{11}p_{12}}{p_{10}^2}+\frac{19}{6}\alpha_1\frac{p_{01}^2p_{11}^2}{p_{10}^3}+$$

$$+\frac{61}{12}\alpha_1\frac{p_{01}p_{11}p_{02}}{p_{10}^2}-\frac{4}{3}\frac{p_{01}^2p_{11}^2p_{20}}{p_{10}^4}-2\frac{p_{01}p_{11}^3}{p_{10}^3}-\frac{5}{24}\alpha_1\alpha_2\frac{p_{01}^4}{p_{10}^3}+\frac{17}{24}\alpha_1\beta_2\frac{p_{01}^2}{p_{10}}+$$

$$+\frac{5}{12}\alpha_1^3\frac{p_{01}^4}{p_{10}^3}-\frac{19}{12}\alpha_1^2\frac{p_{01}^3p_{11}}{p_{10}^3}+\frac{5}{24}\alpha_1^2\frac{p_{01}^4p_{20}}{p_{10}^4}-\frac{55}{48}\alpha_1^2\frac{p_{01}^2p_{02}}{p_{10}^2}+\frac{1}{3}\alpha_1\frac{p_{01}^2p_{12}}{p_{10}^2}-$$

$$-\alpha_1\frac{p_{01}p_{03}}{p_{10}}+3\gamma_3p_{01}^4+\frac{p_{01}p_{13}}{p_{10}}-\frac{1}{2}\alpha_2\frac{p_{01}^2p_{02}}{p_{10}^2}-\frac{5}{2}\beta_2p_{02}+\frac{11}{6}\frac{p_{01}p_{02}p_{21}}{p_{10}^2}-$$

$$-4\frac{p_{02}p_{12}}{p_{10}}+\frac{1}{2}\alpha_1\frac{p_{01}^2p_{20}p_{02}}{p_{10}^3}+2\alpha_1\frac{p_{02}^2}{p_{10}}-4\frac{p_{11}^2p_{02}}{p_{10}^2}-\frac{5}{6}\frac{p_{01}^2p_{20}p_{12}}{p_{10}^3}-$$

$$-\frac{5}{6}\frac{p_{01}^2p_{22}}{p_{10}^2}+\frac{1}{4}\alpha_1\frac{p_{01}^3p_{20}p_{11}}{p_{10}^4}-\frac{11}{6}\frac{p_{01}p_{20}p_{11}p_{02}}{p_{10}^3}+\frac{p_{11}p_{03}}{p_{10}}+p_{04},$$

$$c_4=-\frac{1}{16}\alpha_1\alpha_2\frac{1}{p_{10}^3}+\frac{1}{24}\alpha_2\frac{p_{11}}{p_{01}p_{10}^3}-\frac{1}{16}\frac{\alpha_1\beta_2}{p_{10}p_{01}^2}+\frac{1}{12}\alpha_1\frac{p_{21}}{p_{10}^3p_{01}}-\frac{1}{12}\alpha_1\frac{p_{12}}{p_{10}^2p_{01}^2}+$$

$$+\frac{1}{6}\alpha_1^2\frac{p_{11}}{p_{10}^3p_{01}}+\frac{1}{16}\alpha_1^2\frac{p_{20}}{p_{10}^4}+\frac{1}{16}\alpha_1^2\frac{p_{02}}{p_{10}^2p_{01}^2}-\frac{1}{8}\alpha_1\frac{p_{20}p_{11}}{p_{10}^4p_{01}}-\frac{1}{3}\alpha_1\frac{p_{11}^2}{p_{10}^3p_{01}^2}-$$

$$-\frac{1}{12}\frac{p_{22}}{p_{10}^2p_{01}^2}+\frac{1}{12}\frac{p_{20}p_{12}}{p_{10}^3p_{01}^2}+\frac{1}{12}\beta_2\frac{p_{11}}{p_{10}p_{01}^3}-\frac{1}{8}\alpha_1\frac{p_{11}p_{02}}{p_{10}^2p_{01}^3}+\frac{1}{6}\frac{p_{11}^3}{p_{10}^3p_{01}^3}+$$

$$+\frac{1}{6}\frac{p_{11}p_{12}}{p_{10}^2p_{01}^3}+\frac{1}{12}\frac{p_{02}p_{21}}{p_{10}^2p_{01}^3}-\frac{1}{12}\frac{p_{20}p_{11}p_{02}}{p_{10}^3p_{01}^3},$$

$$\alpha_3=\frac{4}{3}\alpha_1\alpha_2-\frac{1}{3}\alpha_1\beta_2\frac{p_{10}^2}{p_{01}^2}-\frac{1}{3}\alpha_1\frac{p_{21}}{p_{01}}-\frac{2}{3}\frac{p_{11}p_{21}}{p_{01}^2}-\frac{4}{3}\frac{p_{10}p_{22}}{p_{01}^2}+2\frac{p_{31}}{p_{01}}+$$

$$+2\alpha_2\frac{p_{20}}{p_{10}}-4\frac{p_{20}p_{21}}{p_{10}p_{01}}+\frac{4}{3}\frac{p_{20}p_{12}}{p_{01}^2}+\frac{1}{3}\alpha_1\frac{p_{20}p_{11}}{p_{10}p_{01}}-2\alpha_1\frac{p_{20}^2}{p_{10}^2}+4\frac{p_{20}^2p_{11}}{p_{10}^2p_{01}}+$$

$$+\frac{2}{3}\frac{p_{20}p_{11}^2}{p_{10}p_{01}^2}+\frac{4}{3}\alpha_1^2\frac{p_{11}}{p_{01}}+\beta_2\frac{p_{10}^2p_{11}}{p_{01}^3}-\frac{8}{3}\alpha_1\frac{p_{11}^2}{p_{01}^2}-\frac{5}{3}\alpha_1\frac{p_{10}p_{11}p_{02}}{p_{01}^3}+$$

$$+2\frac{p_{11}^3}{p_{01}^3}+2\frac{p_{10}p_{11}p_{12}}{p_{01}^3}+\frac{4}{3}\frac{p_{10}p_{02}p_{21}}{p_{01}^3}+\alpha_1\frac{p_{30}}{p_{10}}-\frac{4}{3}\frac{p_{20}p_{11}p_{02}}{p_{01}^3}-$$

$$-\frac{4}{3}\frac{p_{20}}{p_{10}}+\frac{1}{3}\alpha_1^2\frac{p_{10}p_{02}}{p_{01}^2}-\frac{2}{3}\alpha_1^3-2\frac{p_{11}p_{30}}{p_{10}p_{01}}-4\gamma_3p_{10}^3,$$

$$\beta_3 = \frac{1}{3}\alpha_1\alpha_2\frac{p_{01}^3}{p_{10}^3} - \frac{4}{3}\alpha_1\beta_2\frac{p_{01}}{p_{10}} - \frac{2}{3}\alpha_1^3\frac{p_{01}^3}{p_{10}^3} + \frac{8}{3}\alpha_1^2\frac{p_{01}^2p_{11}}{p_{10}^3} - \frac{1}{3}\alpha_1^2\frac{p_{01}^3p_{20}}{p_{10}^4} +$$

$$+ \frac{4}{3}\alpha_1^2\frac{p_{01}p_{02}}{p_{10}^2} - \frac{1}{3}\alpha_1\frac{p_{01}^2p_{20}p_{11}}{p_{10}^4} - \frac{16}{3}\alpha_1\frac{p_{01}p_{11}^2}{p_{10}^3} - \frac{1}{3}\alpha_1\frac{p_{01}p_{12}}{p_{10}^2} - 5\alpha_1\frac{p_{11}p_{02}}{p_{10}^2} +$$

$$+ \alpha_1\frac{p_{03}}{p_{10}} + \frac{8}{3}\beta_2\frac{p_{11}}{p_{10}} + \frac{1}{3}\alpha_2\frac{p_{01}^2p_{11}}{p_{10}^3} - 2\frac{p_{01}p_{11}p_{21}}{p_{10}^3} + \frac{4}{3}\frac{p_{11}p_{12}}{p_{10}^2} + 2\frac{p_{01}p_{20}p_{11}^2}{p_{10}^4} +$$

$$+ \frac{10}{3}\frac{p_{11}^3}{p_{10}^3} - 4\gamma_3p_{01}^3 - 2\frac{p_{13}}{p_{10}} + 2\beta_2\frac{p_{02}}{p_{01}} - \frac{4}{3}\frac{p_{02}p_{21}}{p_{10}^2} + 4\frac{p_{02}p_{12}}{p_{10}p_{01}} -$$

$$- 2\alpha_1\frac{p_{02}^2}{p_{10}p_{01}} + 4\frac{p_{11}^2p_{02}}{p_{10}^2p_{01}} - \frac{4}{3}\frac{p_{01}p_{20}p_{12}}{p_{10}^3} + \frac{4}{3}\frac{p_{01}p_{22}}{p_{10}^2} + \frac{4}{3}\frac{p_{20}p_{11}p_{02}}{p_{10}^3}.$$

Коэффициенты при членах 5-го порядка дают систему 6 уравнений, линейных относительно a_5, b_5, c_5, α_4, β_4, γ_4, решая которую мы получим аналогичные формулы.

Таким образом, имея набор коэффициентов $p_{i,k}$, изготовление локальных номограмм можно полностью программировать.

Если в приведенные формулы вместо коэффициентов $p_{i,k}$ подставить им соответствующие из специального разложения

$$Z = X + Y + XY(X - Y)(q_{00} + q_{10}X + q_{01}Y + \ldots + q_{03}Y^3) + o(\rho^6),$$

то получим уже известные формулы Крейнеса ([1]).

В работах ([2, 3]) автором было показано, что при $f'_x(x_0, y_0) \neq 0$, $f'_y(x_0, y_0) \neq 0$, $P(x_0, y_0) \neq 0$ можно так выразить параметры α_1, α_2, β_2, γ_3 из определителя (2) через значения коэффициентов q_{ik}, что $z = f(x, y)$ будет локально номографироваться с точностью до малых 5-го порядка номограммой Коши или с точностью до малых 6-го порядка номограммой с одной прямой шкалой X (шкалой Y). Совершенно аналогично это проводится и в данном случае — параметры α_1, α_2, β_2, γ_3 выражаются через значения коэффициентов $p_{i,k}$.

Армавирский государственный
педагогический институт

Поступило
18 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Крейнес, Н. Д. Айзенштат, Матем. сборн., **37** (79), № 2, 337 (1955). [2] Е. Т. Сморкачев, ДАН, **113**, № 4, 762 (1957). [3] Е. Т. Сморкачев, ДАН, **119**, № 5, 880 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

МАТЕМАТИКА

Л. П. СТАРЧЕНКО

ПОСТРОЕНИЕ ВПОЛНЕ РАВНОМЕРНО РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 1 VII 1959)

Понятие вполне равномерно распределенной последовательности введено Н. М. Коробовым ((1), стр. 216). Н. М. Коробов построил примеры вполне равномерно распределенных последовательностей ([1, 2]). Целью настоящей работы является построение вполне равномерно распределенной последовательности с использованием линейной функции.

Пусть p_r — r-е простое число.

Обозначим

$$n_k = [e^{(\ln k)^3}] + 1, \quad k = 1, 2, \ldots$$

Рассмотрим последовательность вещественных чисел:

$$\begin{gathered}\{\ln 2\},\ \{2\ln 2\}, \ldots, \{n_1 \ln 2\},\ \{\ln 2\},\\ \{\ln 3\}, \ldots, \{n_2 \ln 2\},\\ \{n_2 \ln 3\}, \ldots,\ \{\ln 2\}, \ldots,\ \{\ln p_r\} \ldots,\\ \ldots,\ \{n_r \ln 2\}, \ldots,\ \{n_r \ln p_r\}, \ldots,\end{gathered} \tag{1}$$

Обозначим эту последовательность

$$\alpha_1, \alpha_2, \ldots$$

Теорема. *Последовательность* (1) *вполне равномерно распределена.*

Доказательство. Пусть s — фиксированное натуральное число, $m_1, \ldots, m_s$ — целые, не все равные нулю, и $m = \max(m_1, \ldots, m_s)$.

Рассмотрим тригонометрическую сумму:

$$S = \sum_{l=1}^{P} \exp\left[2\pi i \left(m_1\alpha_l + \ldots + m_s \alpha_{l+s-1}\right)\right].$$

Обозначим

$$T_j = n_1 + 2n_2 + \ldots + jn_j. \quad \text{Пусть}$$

$$T_k + \lambda(k+1) \leqslant P < T_k + (\lambda + 1)(k+1).$$

Запишем сумму в виде

$$S = \sum_{l=1}^{T_s} \exp\left[2\pi i\left(m_1\alpha_l + \ldots + m_s\alpha_{s+l-1}\right)\right] +$$

$$+ \sum_{j=s+1}^{k}\left\{\sum_{f=1}^{n_j}\left[\sum_{r=1}^{j-s+1}\exp\left[2\pi i f\left(m_1\ln p_r + \ldots + m_s\ln p_{r+s-1}\right)\right] +\right.\right.$$

$$+ \sum_{r=j-s+2}^{j}\exp\{2\pi i[f(m_1\ln p_r + \ldots + m_{j-r+1}\ln p_j) +$$

$$+ (f+1)\left(m_{j-r+2}\ln 2 + \ldots + m_s\ln p_{r+s-j-1}\right)]\} + O(1)]\} +$$

$$+ \sum_{f=1}^{\lambda}\left[\sum_{r=1}^{k+1-s+1}\exp\left[2\pi i f\left(m_1\ln p_r + \ldots + m_s\ln p_{r+s-1}\right)\right] +\right.$$

$$+ \sum_{r=k+3-s}^{k+1}\exp\{2\pi i[f(m_1\ln p_r + \ldots + m_{k+3-r+1}\ln p_{k+1}) +$$

$$\left. + (f+1)\left(m_{k+3-r}\ln 2 + \ldots + m_s\ln p_{r+s-(k+1)-1}\right)]\} + O(k)\right].$$

Поскольку s фиксировано, то первая сумма есть $O(1)$. Переменим порядок суммирования по индексам f и r. Мы можем применить известную оценку

$$\left|\sum_{x=P_1}^{P_2} e^{2\pi i\alpha x}\right| < \frac{1}{2(\alpha)},$$

где (α) — расстояние α до ближайшего целого числа.

$$|S| \leqslant \sum_{j=s+1}^{k+1}\left(\sum_{r=1}^{j-s+1}\frac{1}{(m_1\ln p_r + \ldots + m_s\ln p_{r+s-1})} +\right.$$

$$\left. + \sum_{r=2+j-s}^{k+1}\frac{1}{(m_1\ln p_r + \ldots + m_{j-r+1})\ln p_j)\,f + (m_{j-r+2}\ln 2 + \ldots + m_s\ln p_{r+s-j-1})(f+1))}\right) +$$

$$+ O(k).$$

Далее нам нужна следующая лемма, дающая количественный результат в известном факте об иррациональности чисел вида e^a, где a — целое число ([3]).

Лемма 1. *Пусть* f, f_1, a — *целые числа*, $f > f_1 \geqslant 1$, $a < 2\ln f$, $m = [10\ln f]$, $n = [3\ln(m+1)] + 1$. *Тогда*

$$\left|\ln\frac{f}{f_1} - a\right| \geqslant \frac{1}{2^m f^{m-1} e^{3(m+1)n}}.$$

Очевидным следствием из этой леммы является лемма 2:

Лемма 2. *Пусть* $f \neq f_1$; f *и* f_1 — *натуральные числа. Пусть* $H = \max(f, f_1)$. *Есть такая постоянная* $c > 0$, *что*

$$\left(\ln\frac{f}{f_1}\right) \geqslant \frac{1}{\exp[c\ln^2 H]}.$$

Пусть

$$m_1\ln p_{i_1} + \ldots + m_s\ln p_{i_s} \quad \ln\frac{f}{f_1}\ (i_\nu \leqslant j).$$

Тогда

$$H \leqslant p_j^{ms}.$$

Известно, что $p_j \leqslant j \ln j$, поэтому

$$H \leqslant j^{2ms}.$$

Отсюда (c_1, c_2, c_3, c_4 — положительные постоянные)

$$|S| \leqslant \sum_{j=1}^{k+1} j \exp\left[c_1 (ms)^2 \ln^2 j\right] + O(k) \leqslant$$

$$\leqslant \exp\left[c_2 (ms)^2 \ln^2 (k+1)\right] \leqslant \exp\left[c_3 (ms)^2 \ln k\right].$$

Но $P \geqslant n_k > \exp\left[(\ln k)^3\right]$. Поэтому

$$|S| \leqslant \exp\left[c_4 (ms)^2 \ln P^{2/3}\right] = o(P).$$

По критерию Вейля ([4]) последовательность (1) вполне равномерно распределена.

Благодарю Н. И. Фельдмана и И. М. Соболя за консультацию.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
25 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. М. Коробов, Изв. АН СССР, сер. матем., **14**, 215 (1950). [2] Н. М. Коробов, Изв. АН СССР, сер. матем., **20**, 649 (1956). [3] K. Mahler, Phil. Trans. Roy. Soc. London A, **245**, № 898, 371 (1953). [4] H. Weyl, Math. Ann., **77**, 313 (1916).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

МЕХАНИКА

С. Н. ХРУЩЕВ

О ВИБРАЦИОННОМ ПАРАМЕТРИЧЕСКОМ РЕГУЛИРОВАНИИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 8 VIII 1959)

В настоящей заметке излагается идея нового метода управления системами автоматического регулирования, основанная на эффекте высокочастотных вибраций, накладываемых на параметры системы регулирования.

Смысл метода заключается в следующем.

Рассмотрим линейную систему регулирования, описываемую дифференциальным уравнением

$$\sum_{i=0}^{n} a_i \varphi^{(n-i)} = 0, \tag{1}$$

где a_i — постоянные коэффициенты ($a_0 = 1$), φ — исследуемая переменная.

Предположим, что один или несколько параметров системы допускают введение высокочастотных вибраций, вследствие чего постоянные коэффициенты a_i приобретают дополнительные выбрационные члены вида

$$f_i(\omega t) = \sum_{m=1}^{\infty} (\alpha_{im} \cos m\omega t + \beta_{im} \sin m\omega t), \tag{2}$$

где α_{im}, β_{im} — постоянные коэффициенты, $\alpha_{0m} = \beta_{0m} = 0$.

Мы предполагаем, что частота вибраций ω намного больше частот собственных колебаний исследуемой системы (1) и при введении вибраций (2) в системе (1) не могут иметь место какие-либо внутренние резонансы.

Имея в виду сказанное, можем приближенно представить движение «завибрированной» системы (1) как суперпозицию плавно изменяющейся функции φ_0 и высокочастотного вибрационного члена φ_1 [1]

$$\varphi \cong \varphi_0 + \varphi_1, \tag{3}$$

где в первом приближении

$$\varphi_1 = -\sum_{i=1}^{n} \varphi_0^{(n-i)} \underbrace{\int \ldots \int}_{n} f_i(\omega t)\, dt^n + \ldots \tag{4}$$

Подставляя (3) и (4) в систему

$$\sum_{i=0}^{n} [a^i + f_i(\omega t)]\, \varphi^{(n-i)} = 0, \tag{5}$$

удерживая члены первого порядка относительно $1/\omega$ и произведя усреднение по явно содержащемуся времени, для основного движения получаем следующее усредненное дифференциальное уравнение:

$$\sum_{i=0}^{n}\left[a_i+\frac{A_i}{\omega}\right]\varphi_0^{(n-i)}=0, \tag{6}$$

где

$$A_0=0,\quad A_i=\frac{1}{2}\sum_{m=1}^{\infty}\frac{1}{m}(\alpha_{1m}\beta_{im}-\beta_{1m}\alpha_{im}). \tag{7}$$

Если удержать члены, содержащие $1/\omega^2$, то, очевидно, получим

$$A_i=\frac{1}{2}\sum_{m=1}^{\infty}\frac{1}{m}(\alpha_{1m}\beta_{im}-\beta_{1m}\alpha_{im})+\frac{1}{2\omega}\sum_{m=1}^{\infty}\frac{1}{m^2}(\alpha_{2m}\alpha_{im}+\beta_{2m}\beta_{im})+\ldots \tag{8}$$

В тех случаях, когда коэффициенты в разложении (2) содержат множители, зависящие от частоты ω, в выражениях для φ_1 и A_i следует удерживать члены, соответствующие требуемой точности решения.

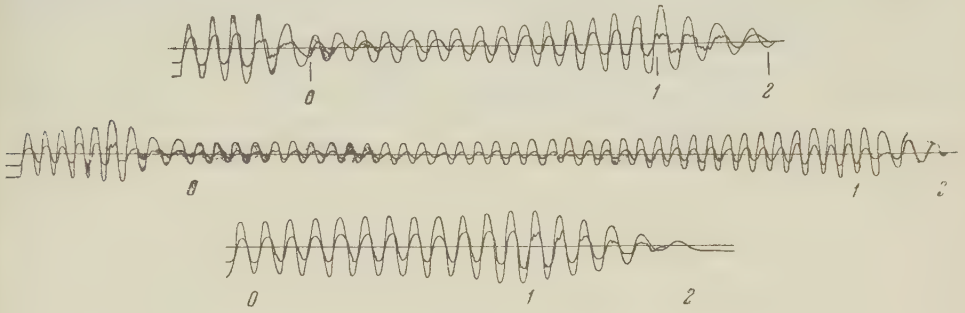


Рис. 1

Таким образом, путем введения вибраций (2) исходная система (1) трансформировалась в систему (6) с постоянными коэффициентами, величина которых, однако, теперь зависит от частоты вибраций ω. При $\omega\to\infty$ система (6) обращается в систему (1), если только коэффициенты α и β не зависят от ω. Следовательно, меняя частоту вибраций ω, мы можем менять основные параметры регулируемой системы и осуществить устойчивость ее даже в том случае, когда исходная система (1) является неустойчивой.

Любопытно отметить, что аналогичные явления имеют место в некоторых механических и упругих системах [2].

Отмеченное обстоятельство имеет большое практическое значение, так как хорошо известно, что осуществление устойчиво работающей системы регулирования часто осложняется неизбежным незнанием действительных значений физических параметров регулирования. Поэтому может случиться, что осуществленная система регулирования устойчива лишь в узких областях изменения ее параметров, и вследствие этого эффективность ее оказывается недостаточной Введение высокочастотных вибраций в параметры такой системы дает возможность с помощью изменения только одной частоты ω управлять процессом регулирования.

Эффективность предлагаемого метода зависит от условий конкретной проблемы регулирования.

В качестве примера применения изложенного метода приведем результаты опытов на одном электромеханическом устройстве, моделирующем линейную систему регулирования вида (1). В этой системе коэффициенты α и β были малы и не зависели от ω. Несмотря на это имел место заметный эффект повышения устойчивости регулируемой системы. Частота параметри-

ческого вибровозбуждения в опытах примерно в 10 раз превосходила высшую частоту собственных колебаний. Амплитуда вибровозбуждения менялась примерно в пределах 15—50% от величины основных параметров системы.

На рис. 1 показан ряд осциллограмм движения системы.

В районе кривой *01* представлено движение исходной динамически неустойчивой системы. Кривая *1—2* представляет движение той же системы с параметрическим вибровозбуждением.

Мы рассмотрели случай линейных систем регулирования. Изложенные соображения будут иметь место и для ряда нелинейных проблем. В этом случае вибрационное параметрическое регулирование может сопровождаться полезной линеаризацией исходной нелинейной системы.

В заключение отметим, что дальнейшее развитие предлагаемого метода открывает новые возможности для осуществления систем автоматического регулирования с самонастройкой.

Поступило
27 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Боголюбов, Ю. А. Митропольский, Асимптотические методы теории нелинейных колебаний, 1958. [2] В. Н. Челомей, ДАН, **110**, №3 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ГИДРОМЕХАНИКА

А. Г. КУЛИКОВСКИЙ и Г. А. ЛЮБИМОВ

ПРОСТЕЙШИЕ ЗАДАЧИ, СОДЕРЖАЩИЕ ИОНИЗИРУЮЩУЮ ГАЗ УДАРНУЮ ВОЛНУ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 14 VII 1959)

Если по холодному непроводящему газу, находящемуся в электромагнитном поле, распространяется сильная ударная волна, то, благодаря повышению температуры на фронте волны, газ за волной становится проводящим и взаимодействует с электромагнитным полем. При переходе через ударную волну, ионизирующую газ, должны выполняться законы сохранения массы, импульса, энергии и касательной составляющей электрического поля. Если перед волной проводимость равна нулю, а за волной принимает конечное значение, то законы сохранения примут вид:

$$\rho_1 v_1 = \rho_2 v_2,$$

$$p_1 + \rho_1 v_1^2 + \frac{1}{8\pi} H_1^2 = p_2 + \rho_2 v_2^2 + \frac{1}{8\pi} H_2^2,$$

$$\rho_1 v_1 \left(\frac{v_1^2}{2} + i_1\right) + \frac{c}{4\pi} E_1 H_1 = \rho_2 v_2 \left(\frac{v_2^2}{2} + i_2\right) + \frac{c}{4\pi} E_2 H_2, \qquad (1)$$

$$E_1 = E_2 = \frac{v_2}{c} H_2.$$

Здесь для простоты напряженности электрического и магнитного полей считаются параллельными фронту волны и перпендикулярными между собой.

Ударные волны, ионизирующие газ, исследовались в работах [1–3]. Показано [3], что такие ударные волны могут рассматриваться как предел некоторого непрерывного движения вязкого теплопроводного газа, электропроводность которого σ считается известной функцией температуры T ($\sigma = 0$ при $T < T^*$, $\sigma > 0$ при $T > T^*$), только в том случае, когда параметры набегающего потока и электромагнитное поле перед скачком связаны некоторым соотношением

$$H_1 = H_1(E_1, \rho_1, T_1, v_1), \qquad (2)$$

независимым от законов сохранения (1). Конкретный вид соотношения (2) зависит от отношений диссипативных коэффициентов друг к другу в непрерывном течении, представляющем ударную волну. В некоторых предельных случаях соотношение (2) может быть получено в явном виде.

А. Если $\nu_m \gg \max\{\nu, \chi\}$, где ν_m — магнитная вязкость, ν — кинематическая вязкость, χ — коэффициент температуропроводности, то

$$H_1 = H_2; \qquad (3)$$

ударная волна в этом случае является гидродинамической.

Б. Если $\nu_m \ll \max\{\nu, \chi\}$ всюду, где $\sigma \neq 0$, то

$$H_1 v^* = cE_1, \tag{4}$$

где v^* скорость, при которой в непрерывном движении непроводящего газа внутри зоны ударной волны достигается температура T^*.

В. Если T_1 близко к T^*, то

$$H_1 v_1 = cE_1; \tag{5}$$

при этом ударная волна является магнитогазодинамической.

Если соотношение (2) не выполнено, то в нестационарных задачах с ударными волнами, ионизирующими газ, впереди ударной волны будет распространяться электромагнитная волна, которая изменит электромагнитное поле так, что соотношение (2) будет выполнено. Интенсивность электромагнитной и ударной волн может быть определена из соотношений (1) и (2) и граничных условий задачи.

Все эти факты приводят к тому, что решения задач, содержащих ударные волны, ионизирующие газ, будут отличаться от решения этих задач в газовой динамике и магнитогазодинамике. Это отличие заключается не только в наличии электромагнитной волны, но и в изменении газодинамических параметров движения.

Можно показать, что в ударных волнах, ионизирующих газ, уплотнение не больше, чем в газодинамических ударных волнах, и не меньше, чем в магнитогазодинамических ударных волнах, имеющих те же параметры набегающего потока и ту же напряженность магнитного поля до скачка. Остальные величины за ударной волной, ионизирующей газ, также принимают промежуточные значения между соответствующими величинами за газодинамическими и магнитогазодинамическими ударными волнами.

§ 1. Задача о движении плоского поршня. Пусть плоский бесконечный поршень начинает в момент $t = 0$ движение с постоянной скоростью U. Температуру невозмущенного газа, находящегося перед поршнем, обозначим через T_1 ($T_1 < T^*$). В начальный момент впереди поршня имеется однородное электромагнитное поле. Очевидно, что если скорость U мала, то температура газа за ударной волной T_2 будет меньше T^*, газ за волной будет оставаться непроводящим и электромагнитное поле не повлияет на его движение. Пусть U^* — такая скорость поршня, при которой $T_2 = T^*$. При $U < U^*$ имеет место обычное газодинамическое решение. При $U > U^*$ проводимость газа делается отличной от нуля и электромагнитное поле начинает взаимодействовать с движущимся газом. В этом случае впереди ударной волны, ионизирующей газ, может распространяться электромагнитная волна. Напряженности электрического и магнитного полей за и перед электромагнитной волной связаны соотношением

$$H_1 - E_1 = H_0 - E_0, \tag{6}$$

где индекс 0 относится к невозмущенному состоянию, а индекс 1 к состоянию перед ударной волной. Здесь и в дальнейшем все значения электромагнитных величин отнесены к системе координат, связанной с ударной волной.

Для того чтобы построить решение задачи, необходимо, кроме условий (1) и (6), использовать одно из соотношений (3) — (5), если рассматривать соответствующие предельные случаи.

А. $\nu_m \gg \max\{\lambda, \chi\}$. В этом случае ударная волна является газодинамической, а равенство (3) является дополнительным соотношением, определяющим совместно с (6) интенсивность излученной электромагнитной волны. При этом, если $U > U^*$, то

$$H_1 = \frac{H_0 - E_0}{\varkappa - \varepsilon D/c}, \qquad E_1 = \frac{H_0 - E_0}{1 - \varepsilon D/c}, \tag{7}$$

где $\varepsilon = \rho_1/\rho_2$, а D — скорость ударной волны. Если $U < U^*$, то электромагнитная волна не излучается:

$$H_1 = H_0, \quad E_1 = E_0.$$

Б. $\nu_m \ll \max\{\nu, \chi\}$. В этом случае не только появляется излученная электромагнитная волна, но и все газодинамические параметры отличаются от их значений в аналогичной чисто газодинамической задаче. Интенсивность излученной электромагнитной волны определяется из соотношений (4) и (6)

$$H_1 = \frac{H_0 - E_0}{1 - v^*/c}, \quad E_1 = \frac{H_0 - E_0}{1 - v^*/c}. \qquad (8)$$

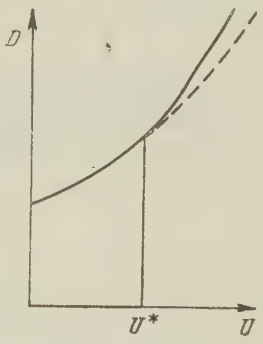


Рис. 1

Скорость v^* в системе координат, связанной со скачком, при которой достигается в газодинамическом движении температура T^*, зависит от параметров потока, набегающего на ударную волну, и от отношений диссипативных коэффициентов. Если один из коэффициентов (ν или χ) равен нулю, то v^* может быть найдена в явном виде [3]

$$\text{при } \chi = 0 \quad v^* = \frac{p_1}{\rho_1 D} - \sqrt{\left(D + \frac{p_1}{\rho_1 D}\right)^2 - D^2 - 2RT^*}; \qquad (9)$$

$$\text{при } \nu = 0 \quad v^* = \frac{1}{2}\left(\frac{p_1}{\rho_1 D} - D\right) + \sqrt{\frac{1}{4}\left(D + \frac{p_1}{\rho_1 D}\right)^2 - RT^*}. \qquad (10)$$

Используя равенства (1), (8), (9) или (10), можно найти изменение всех величин на ударной волне. На рис. 1 изображена качественная зависимость скорости движения ударной волны от скорости движения поршня, а на рис. 2 — зависимость уплотнения в ударной волне от скорости поршня. На обеих фигурах пунктиром даны соответствующие зависимости в газодинамическом решении. Таким образом, наличие электромагнитного поля приводит к увеличению скорости ударной волны и уменьшению уплотнения в ней по сравнению с газодинамическим решением при той же скорости поршня.

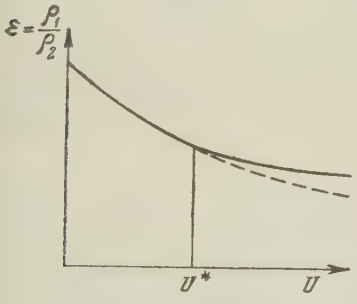


Рис. 2

В. T_1 близко к T^*. В этом случае интенсивность излученной электромагнитной волны определяется соотношениями (5) и (6)

$$H_1 = \frac{H_0 - E_0}{1 - D/c}, \quad E_1 = \frac{D}{c}\frac{H_0 - E_0}{1 - D/c}. \qquad (11)$$

Газодинамические параметры потока в этом случае такие же, как в магнитогидродинамическом решении этой задачи, когда напряженности электрического и магнитного полей перед ударной волной выражаются равенствами (11).

§ 2. Обтекание клина. Пусть клин с углом полураствора α обтекается со скоростью U потоком газа в присутствии внешнего электромагнитного поля, причем магнитное поле считается параллельным, а электрическое поле перпендикулярным ребру клина. Если не учитывать эффектов вблизи носика тела, то ударную волну можно считать плоской, а движение между ней и щекой клина поступательным. Тогда касательная к ударной волне составляющая скорости сохраняется при переходе через ударную волну, а изменения нормальной скорости и остальных величин могут быть определены аналогично предыдущему параграфу. Все качественные выво-

ды, полученные в случаях А — В, могут быть перенесены на случай обтекания клина. При этом в равенствах (9) и (10) необходимо вместо D писать $U \sin \theta$, где θ — угол ударной волны с направлением набегающего потока. Отметим, что в случаях Б и В ударная волна отодвигается от клина по сравнению со случаем обтекания непроводящим газом, а в случае А угол θ такой же, как и в обычной газовой динамике.

На ударной волне должна быть непрерывна касательная составляющая электрического поля. Так как за ударной волной $\mathbf{E} = -\frac{1}{c}[\mathbf{U},\mathbf{H}]$, то это условие позволяет определить электрическое поле всюду, где проводимость равна нулю. При этом оказывается, что нормальная составляющая электрического поля на ударной волне, вообще говоря, не является непрерывной. Это свидетельствует о наличии на ударной волне поверхностного заряда, плотность которого имеет порядок величины $\frac{U}{c} H$.

Поступило
7 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. А. Любимов, ДАН, **126**, № 2 (1959). [2] А. Г. Куликовский, Г. А. Любимов, Изв. АН СССР, ОТН, № 4 (1959). [3] А. Г. Куликовский, Г. А. Любимов, ДАН, **129**, № 1 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ФИЗИКА

В. Л. БОНЧ-БРУЕВИЧ

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МНОГОВРЕМЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ФУНКЦИЙ ГРИНА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 11 VI 1959)

§ 1. Введение. Исследование спектральных свойств функций Грина оказалось весьма полезным как в вопросах общей нерелятивистской теории многих тел, так и при разработке эффективных методов решения ряда конкретных задач статистической физики. До сих пор в этой области рассматривались только спектральные представления двухвременных функций Грина ([1–4]), однако в ряде задач (например, в теории электропроводности ([5])) могут оказаться полезными и многовременные структуры.

Следует заметить, что исследование спектральных свойств функций Грина в статистической физике в известном смысле легче и труднее, чем в квантовой теории поля. Легче потому, что в данном случае нет условия релятивистской инвариантности и фактически имеется лишь одна существенная переменная — время, что делает ряд доказательств почти тривиальными. Труднее потому, что при температуре $T\neq 0$ функции Грина определяются путем усреднения не по основному состоянию (вакууму), а по ансамблю Гиббса. В результате, например, причинная функция Грина оказывается неаналитической при $T\neq 0$ ([2]), что могло бы весьма затруднить ее использование. Легче видеть, что при переходе к многовременным функциям Грина эта трудность сохраняется. В работе ([4]), однако, было показано, что все осложнения с аналитичностью отпадают, если рассматривать не причинную, а опережающую и запаздывающую функции Грина. Этим приемом мы и воспользуемся.

§ 2. Трехвременные структуры. Рассмотрим тройное произведение вида

$$K(x, x', x'') = \langle A(x)\, B(x')\, C(x'')\rangle. \tag{1}$$

Здесь A, B, C — произвольные локальные операторы; $x = \{x_0, \lambda\}$; x_0 — время; λ — совокупность каких-нибудь переменных (например, тройка пространственных координат и спиновая координата); символ $\langle \ldots \rangle$ означает усреднение по большому ансамблю Гиббса.

Будем рассматривать систему в стационарных условиях и обозначим через Φ_n и E_n собственные функции и собственные значения по ного гамильтониана ее (имеется в виду обобщенный гамильтониан, включающий и член μN, где μ — химический потенциал системы, N — оператор полного числа частиц). Очевидно,

$$K(x, x', x'') = \sum_{n, m, l} p_n (\Phi_n, A\Phi_m)(\Phi_m, B\Phi_l)(\Phi_l, C\Phi_n), \tag{2}$$

где $p_n = \exp\beta(\Omega - E_n)$; $\beta = 1/kT$; Ω — термодинамический потенциал.

В силу уравнений движения для оператора A

$$(\Phi_n, A(x)\,\Phi_m) = a_{nm}(\lambda)\exp[-i(E_m - E_n)x_0] \tag{3}$$

(аналогично для B и C). Таким образом, полагая $t = x_0 - x_0'$, $t' = x_0' - x_0''$, мы получаем

$$K(x, x', x'') = \int_{-\infty}^{+\infty} dE\, dE' \exp[-iEt - iE't']\, I(\lambda, \lambda', \lambda''; E, E'), \tag{4}$$

где

$$I(\lambda, \lambda', \lambda''; E, E') = \\ = \sum_{n, m, l} p_n a_{nm}(\lambda) b_{ml}(\lambda') c_{ln}(\lambda'')\, \delta(E - E_m + E_n)\, \delta(E' - E_l + E_n). \tag{5}$$

Задача состоит в исследовании функции I.

Введем, наряду с (1), запаздывающие и опережающие структуры:

$$\begin{aligned} K_1(x, x', x'') &= \theta(t)\,\theta(t')\,K(x, x', x''), \\ K_2(x, x', x'') &= \theta(-t')\,\theta(-t')\,K(x, x', x''), \\ K_3(x, x', x'') &= -\theta(-t)\,\theta(t')\,K(x, x', x''), \\ K_4(x, x', x'') &= -\theta(t)\,\theta(-t')\,K(x, x', x'') \\ &(\theta(t) = 1, \quad t > 0; \qquad \theta(t) = 0, \quad t < 0). \end{aligned} \tag{6}$$

Полагая

$$K_i(x, x', x'') = \int_{-\infty}^{+\infty} dE\, dE'\, K_i(\lambda, \lambda', \lambda''; E, E') \exp[-iEt - iE't'] \tag{7}$$

$$(i = 1, 2, 3, 4),$$

легко находим (опуская для краткости аргументы λ, λ', λ''):

$$K_1(E, E') = \left(\frac{i}{2\pi}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, d\omega' \frac{I(\omega, \omega')}{(E - \omega + i\varepsilon)(E' - \omega' + i\varepsilon')}, \tag{8}$$

$$K_2(E, E') = \left(\frac{i}{2\pi}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, d\omega' \frac{I(\omega, \omega')}{(E - \omega - i\varepsilon)(E' - \omega' - i\varepsilon')}, \tag{9}$$

$$K_3(E, E') = \left(\frac{i}{2\pi}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, d\omega' \frac{I(\omega, \omega')}{(E - \omega - i\varepsilon)(E' - \omega' + i\varepsilon')}, \tag{10}$$

$$K_4(E, E') = \left(\frac{i}{2\pi}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, d\omega' \frac{I(\omega, \omega')}{(E - \omega + i\varepsilon)(E' - \omega' - i\varepsilon')} \tag{11}$$

$$(\varepsilon, \varepsilon' > 0; \quad \varepsilon, \varepsilon' \to 0).$$

Рассматривая E и E' как комплексные переменные, видим ([6]), что $K_1(E, E')$ — аналитическая функция в области $\operatorname{Im} E > 0$, $\operatorname{Im} E' > 0$, $K_2(E, E')$ — в области $\operatorname{Im} E < 0$, $\operatorname{Im} E' < 0$ и т. д. Таким образом, совокупность $\{K_1, K_2, K_3, K_4\}$ можно рассматривать как единую аналитическую функцию $\widetilde{K}$ двух комплексных переменных E и E_1 с особенностями (типа линий разреза) при $\operatorname{Im} E = 0$, $\operatorname{Im} E' = 0$. Спектральная функция I легко выражается через предельные значения $\widetilde{K}$ при стремлении мнимых частей E и E' к нулю. Именно, на основании (8)—(11) легко находим (при вещественных E, E')

$$\begin{aligned} I(E, E') &= \widetilde{K}(E + i\varepsilon, E' + i\varepsilon') + \widetilde{K}(E - i\varepsilon, E' - i\varepsilon') - \\ &\quad - \widetilde{K}(E - i\varepsilon, E' + i\varepsilon') - \widetilde{K}(E + i\varepsilon, E' - i\varepsilon') \equiv \\ &\equiv K_1(E, E') + K_2(E, E') - K_3(E, E') - K_4(E, E'). \end{aligned} \tag{12}$$

§ 3. Причинная функция Грина. Рассмотрим теперь причинную функцию

$$K_c(x, x', x'') = \langle T\{A(x)B(x')C(x'')\}\rangle. \tag{13}$$

Для ее вычислений требуется знать спектральные функции для тройных произведений операторов, взятых в различном порядке. Снабдим рассмотренную ранее функцию индексом ABC и обозначим через I_{BAC} и т. д. спектральные функции для соответствующих произведений. На основании (5) легко усмотреть, что тождественно

$$I_{BCA}(E, E') = e^{\beta E'} I_{ABC}(-E', E-E'), \tag{14}$$

$$I_{CAB}(E, E') = e^{\beta E} I_{ABC}(E'-E, -E), \tag{15}$$

$$I_{ACB}(E, E') = e^{\beta E'} I_{BAC}(-E', E-E'), \tag{16}$$

$$I_{CBA}(E, E') = e^{\beta E} I_{BAC}(E'-E, -E). \tag{17}$$

Таким образом, вообще говоря, причинная функция (13) выражается через две спектральные функции $I_{ABC} \equiv I_1$, $I_{BAC} \equiv I_2$ (вторую из них можно найти по способу, аналогичному (12)). Заметим, однако, что в случае $B = A^*$, $c_{ln} \in \mathrm{Re}$ $I_2 = I_1^*$.

Обозначим через η_{AB} множитель, равный $+1$ или -1 в зависимости от четности перестановки ферми-операторов при переходе от AB к BA (аналогично η_{AC} и т. д.). Тогда на основании (14)—(17) легко находим

$$K_c(x, x', x'') = \int_{-\infty}^{+\infty} dE\, dE' K_c(\lambda, \lambda', \lambda''; E, E') \exp[-iEt - iE't'], \tag{18}$$

$$K_c(E, E') = \left(\frac{i}{2\pi}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, d\omega' \Big\{ I_1(\omega, \omega') \Big[\frac{1}{(E-\omega+i\varepsilon)(E'-\omega'+i\varepsilon')} - \eta_{AB}\eta_{AC} \frac{e^{-\beta\omega}}{(E-\omega-\omega'-i\varepsilon)(E'-E+\omega'+i\varepsilon')} - \eta_{BC}\eta_{AC} \frac{e^{-\beta\omega'}}{(E-E'+\omega+i\varepsilon)(E'-\omega+\omega'-i\varepsilon')} \Big] + I_2(\omega, \omega') \Big[-\eta_{AB} \frac{1}{(E-E'-\omega+\omega'+i\varepsilon)(E'-\omega'-i\varepsilon')} - \eta_{BC} \frac{e^{-\beta\omega}}{(E+\omega-\omega'-i\varepsilon)(E'-E+\omega'+i\varepsilon')} + \eta_{AB}\eta_{AC}\eta_{BC} \frac{e^{-\beta\omega'}}{(E+\omega'-i\varepsilon)(E'-\omega+\omega'-i\varepsilon')} \Big] \Big\}. \tag{19}$$

Функция $K_c(E, E')$, естественно, неаналитична.

Совершенно аналогично можно рассмотреть и средние от произведения n операторов. В стационарных условиях это среднее будет зависеть от $n-1$ временны́х аргументов. Соответственно надо ввести 2^{n-1} запаздывающих и опережающих функций K_i ($i = 1, 2, \ldots$); фурье-образ каждой из них, будучи представлен $(n-1)$-мерным интегралом типа Коши, окажется аналитической функцией $n-1$ переменной $E_1, E_2, \ldots, E_{n-1}$ (в области с соответствующими знаками мнимых частей $E_1, \ldots, E_{n-1}$); совокупность всех K_i образует единую аналитическую функцию, $\tilde{K}$ (следует провести линии разреза вдоль прямых $\mathrm{Im}\, E_i = 0$). Подобно (12), спектральную функцию $I(E_1, \ldots, E_{n-1})$ можно выразить через линейную комбинацию предельных значений $\tilde{K}$ при стремлении мнимых частей E_i

к нулю всеми возможными способами. (Действительно, чтобы из соотношений типа (8) — (11) определить I через предельные значения K_i, надо обратить в нуль $2^{n-1} - 1$ выражений, для чего в нашем распоряжении имеется $2^{n-1} - 1$ независимых коэффициентов в линейной комбинации 2^{n-1} функций.) Соответствующие общие формулы, однако, слишком громоздки, и мы их здесь не выписываем.

Автор выражает благодарность Н. Н. Боголюбову за обсуждение работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Л. Бонч-Бруевич, ЖЭТФ, **31**, 522 (1956). [2] Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, **34**, 262 (1958). [3] Ш. М. Коган, ДАН, **126**, № 3 (1959). [4] Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, ДАН, **126**, № 1 (1959). [5] В. Л. Бонч-Бруевич, ЖЭТФ, **36**, 924 (1959). [6] Б. А. Фукс, Теория аналитических функций многих комплексных переменных, 1948.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ФИЗИКА

В. Л. БРОУДЕ и В. С. МЕДВЕДЕВ

О НОВОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ОБЪЯСНЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 25 V 1959)

Рядом работ ([1–4]) было показано нарушение постоянства квантового выхода люминесценции кристаллов при изменении длины волны возбуждающего света. Это явление обычно объясняется особой ролью поверхности кристалла при безызлучательной аннигиляции экситонов, диффундирующих из глубины. В связи с этим существенный интерес представляет изучение спектров возбуждения люминесценции таких объектов, в которых исключается экситонный механизм передачи энергии. С этой целью нами было предпринято исследование спектров возбуждения люминесценции твердых растворов антрацена, люминесценция которых возбуждалась в области поглощения примеси антрацена.

Измерения производились на установке, собранной на двух монохроматорах. Образец, помещенный в интегрирующую сферу, облучался монохроматическим пучком света. Второй монохроматор выделял нужную область люминесценции образца. Регистрация интенсивности свечения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-19; запись кривых производилась потенциометром ЭПП-09.

В качестве растворителя был выбран стирол, прозрачный в области поглощения антрацена. Изготовлялись два типа образцов. В первом случае измерялся спектр возбуждения люминесценции раствора антрацена в жидком стироле, после чего откачанная ампула с раствором помещалась в термостат для полимеризации. После выдерживания ампулы при температуре 150—170° в течение 4 — 5 час. образец полностью полимеризовался и представлял собой твердый цилиндрик диаметром 5 мм и длиной около 10 см. Во втором случае при тех же условиях производилась полимеризация чистого стирола, а навеска антрацена вводилась уже в готовый полистирол, разогретый до полного размягчения. При измерении спектров возбуждения люминесценции толщина образца выбиралась таким образом, чтобы обеспечить 100-процентное поглощение света. В полученные кривые вводилась поправка на распределение энергии в источнике, и они были приведены к равному числу падающих на образец квантов. В связи с этим кривые рис. 1 фактически представляют собой зависимость квантового выхода люминесценции (в относительных единицах) от длины волны возбуждения. Для получения спектров поглощения изготовлялись тонкие слои сдавливанием размягченных кусков полистирола между нагретыми кварцевыми пластинками. Для предотвращения фотохимических изменений при получении спектров поглощения образец помещался на выходе монохроматора.

На рис. 1 приведены кривые спектрального распределения квантового выхода люминесценции для антрацена, растворенного в жидком стироле (*1*), для того же самого раствора после полимеризации (*2*) и для раствора антрацена в уже готовом полистироле (*3*). Там же пунктиром показаны спектр поглощения полимеризованного раствора антрацена в стироле (*4*).

Кривые *1* и *3* показывают приблизительное постоянство квантового выхода для всей исследованной области спектра, и только на длинноволновом краю виден резкий спад* .

Совершенно иная картина была установлена в спектрах возбуждения люминесценции твердого полимеризованного раствора антрацена в стироле (кривая *2*). Обнаружена резко выраженная структура, соответствующая осцилляции выхода люминесценции в зависимости от длины волны возбуждения.

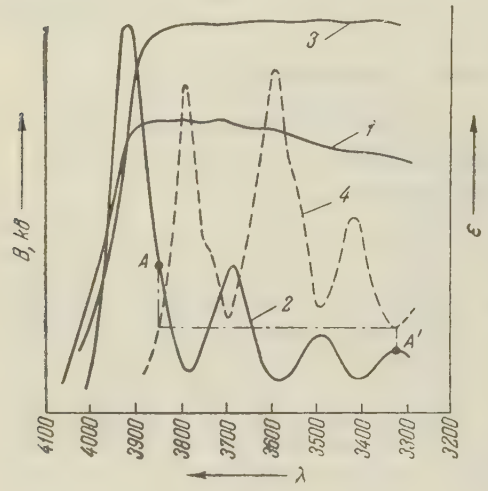


Рис. 1

Так же как и для спектров возбуждения кристалла антрацена ([2]), в этом случае имеется антикорреляция между квантовым выходом люминесценции и коэффициентом поглощения в пределах отдельных полос. Заключается она в том, что для тех длин волн, при которых в спектре поглощения наблюдаются максимумы, на кривой выхода расположены минимумы. С другой стороны, как видно из рисунка, одновременно с общим уменьшением поглощения при продвижении в коротковолновую область (в пределах первого электронного перехода в молекуле антрацена) падает и выход люминесценции. В результате однозначная связь между величиной коэффициента поглощения и интенсивностью люминесценции отсутствует: для разных участков кривой поглощения, отвечающих одинаковым значениям коэффициента поглощения, величина выхода резко отлична (точки A и A^1 на кривой *2*).

Тщательный анализ возможных методических погрешностей и специальные экспериментальные проверки показали, что найденная нами структура в кривой квантового выхода люминесценции не связана с неактивным поглощением какой-либо неконтролируемой примеси, не связана с реабсорбцией света люминесценции, а также с анизотропией излучения, с неравномерным распределением антрацена в блоке или с селективным отражением света возбуждения. При температуре 20° К (жидкий водород) были получены спектры люминесценции обоих типов образцов полистирола с антраценом. Близость положения и характера этих спектров к спектру люминесценции раствора антрацена в спирте позволила заключить, что в используемых нами образцах микрокристаллы антрацена не образуются.

Исследование образцов с концентрацией антрацена в пределах от 0,05 до 10 вес. % показало, что вид кривой квантового выхода (положение и относительная интенсивность отдельных максимумов) не зависит от концентрации **. Отсутствие подобной концентрационной зависимости подтверждает, что наблюденная структура на кривой квантового выхода люминесценции не может объясняться миграцией экситонов по примесным молекулам антрацена. Это оправдывает выбор для исследования растворов антрацена в полистироле как объектов, в которых исключается экситонный механизм передачи энергии.

Полученные нами результаты могут быть поняты, если принять, что при совместной полимеризации молекулы антрацена каким-то образом

* Природа этого спада неоднократно обсуждалась в литературе ([5]), и согласно некоторым представлениям он связан с возрастающей при увеличении длины волны ролью слабого неактивного побочного поглощения в этой области.

** Абсолютные интенсивности свечения нами не измерялись, поэтому мы ничего не можем сказать о концентрационной зависимости интегральной интенсивности свечения.

внедряются в цепочку полистирола ([6,7]), оказываясь в существенно иных условиях, нежели в обычном растворе. Для окончательной проверки этого заключения мы измерили спектральное распределение выхода люминесценции раствора полимеризата в жидком бензоле. Было обнаружено, что кривая квантового выхода люминесценции такого раствора (0,5% раствор полимеризата в бензоле; концентрация антрацена в полистироле 0,1%; эффективная концентрация антрацена в бензоле около $5 \cdot 10^{-4}$%) практически полностью подобна кривой *2* выхода твердого образца. Это свидетельствует, во-первых, о том, что молекула антрацена действительно внедряется в полистироловую цепь и не покидает ее даже при растворении полистирола, а во-вторых, подтверждает, что причиной появления структуры на кривой квантового выхода люминесценции являются те взаимодействия между молекулой антрацена и полимерной цепью, которые возникают при этом внедрении.

Характер внедрения молекулы антрацена в цепочку полимера и природа сил, удерживающих ее, пока неясны. Можно предположить, что молекула антрацена и стирольное звено образуют валентную связь ([7]), однако наблюденный нами небольшой сдвиг спектра поглощения (менее 50 Å) раствора полимеризата относительно спектра раствора антрацена в гексане противоречит этому *.

Из результатов настоящей работы следует, что для объяснения структуры на кривой квантового выхода люминесценции можно привлекать не только обычно используемую гипотезу о миграции экситонов к поверхности кристалла, но также и представления об особых взаимодействиях молекулы с окружающей средой, как это, в частности, имеет место для случая антрацена, внедренного в полимерную цепь. Вопрос о том, каким образом подобные взаимодействия приводят к непостоянству квантового выхода, является предметом дальнейших исследований.

Авторы выражают свою признательность И. П. Дмитренко за помощь в проведении химической части работы, а также А. Ф. Прихотько и В. М. Буймистрову, принимавшим участие в обсуждении настоящей работы.

Институт физики
Академии наук УССР

Поступило
18 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. T. Wright, Proc. Phys. Soc., B 68, 701 (1955). [2] М. Б. Борисов, В. Н. Вишневский, Укр. физ. журн., **1**, 371 (1956). [3] C. C. Klick, Phys. Rev., **98**, 274 (1953). [4] В. Л. Броуде, В. В. Еременко, В. С. Медведев, ЖТФ, **28**, 2563 (1958). [5] Б. И. Степанов, Усп. физ. наук, **58**, 3 (1956). [6] F. H. Krenz, Trans. Farad. Soc., **51**, 172 (1955). [7] H. Hinrichs, Zs. f. Naturforsch., **9a**, 617 (1954). [8] А. С. Черкасов, Журн. оптики и спектроскопии, **4**, 496 (1959).

* Известно, что замещение одного водорода молекулы антрацена на метильную группу уже приводит к сдвигу спектра на 120° Å([8]).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ФИЗИКА

В. А. ЛАБЗИН и В. И. ЛИХТМАН

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПОЛЗУЧЕСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ЛЕГКОПЛАВКОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 VII 1959)

Адсорбционный эффект снижения прочности металлов, как это следует из работ П. А. Ребиндера и его сотр., проявляется либо в пластифицировании металла, т. е. в снижении предела текучести и коэффициента упрочнения при незначительном возрастании величины пластической деформации до разрыва, либо в резком уменьшении пластичности и падении прочности ([1-4]). Пластифицирование металла в присутствии органических поверхностно-активных веществ, молекулы которых из-за своих значительных размеров не могут проникнуть внутрь деформируемого металла, связано с адсорбцией на внешней поверхности металла и с облегчением в результате этого выхода дислокаций на поверхность. Значительно более активными по отношению к металлам являются поверхностно-активные, сравнительно легкоплавкие металлы и сплавы. Атомы легкоплавкого металлического расплава, в котором происходит деформация более тугоплавкого металла, могут проникать внутрь деформируемого металла механизмом поверхностной диффузии по полым дислокационным ядрам, образующимся в результате слияния головных дислокаций перед прочным препятствием. Адсорбируясь на стенках этих ядер — зародышевых микротрещин, атомы расплава способствуют быстрому их развитию в трещины разрушения в результате значительного снижения работы образования новой поверхности ([5, 6]). В связи с этим деформируемый металл «преждевременно» хрупко разрушается при очень низких нормальных напряжениях. Однако, если условия деформации таковы, что образование полых дислокационных ядер на ранних стадиях деформации не имеет места (весьма малая скорость деформации или высокая температура), то следует предположить, что поверхностно-активный металлический расплав, адсорбируясь лишь на внешней поверхности деформируемого металла, вызовет эффект адсорбционного пластифицирования, как это наблюдается в случае органических поверхностно-активных веществ.

В данной работе изучались закономерности процесса ползучести монокристаллов цинка в широком интервале температур и напряжений как в отсутствие, так и в присутствии поверхностно-активного для цинка расплава олова ([3, 7]). Для этой цели нами была сконструирована специальная установка, изображенная на рис. 1.

Она состоит из электрической печи *1*, которая может перемещаться по вертикальной металлической раме *2*. Внутренняя часть печи представляет собой толстостенный латунный цилиндр, охваченный тремя обмотками из нихромовой проволоки, закрывающейся сверху и снизу латунными заглушками 3 и 4. Цилиндр соединен с железным кожухом печи, полость которого засыпана асбестовой крошкой. Металлическая рама скреплена с вертикальным стержнем *5*, оканчивающимся кольцом с конусом *6*. Печь вместе с рамой находится в подвесном состоянии, опираясь вершиной конуса на стальную

пластинку, лежащую на деревянной доске. Последняя, в свою очередь, опирается на резиновый пневматический тороидальный амортизатор 7. Такая система крепления печи позволяет избавиться даже от значительных сотрясений стен здания. Напряжение на секции печи подается через феррорезонансный стабилизатор и регулируется в целом автотрансформатором, а по отдельным секциям реостатами.

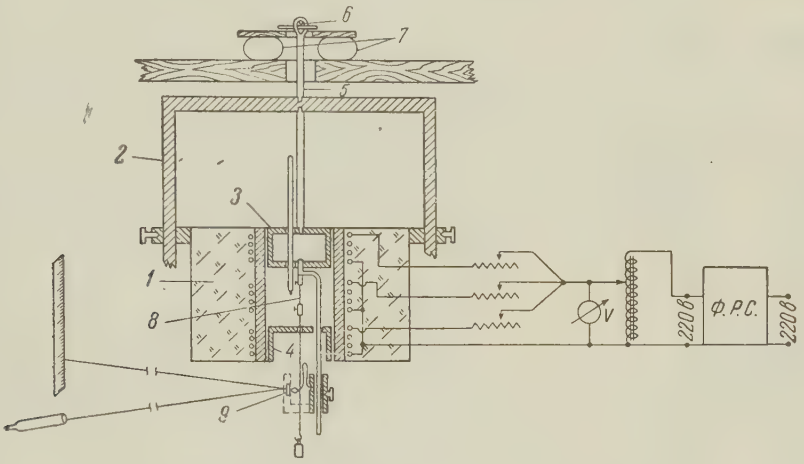


Рис. 1

Наличие трех секционных обмоток печи дает возможность устанавливать одинаковый температурный режим для всех точек испытуемого образца вдоль его оси.

Испытуемый образец *8*, длина растягиваемой части которого 15 мм и диаметр 1 мм, закрепляется верхним концом в зажим, неподвижно скрепленный с верхней заглушкой. К нижнему концу образца прикрепляется зажим с тягой, свободно проходящей через нижнюю заглушку. К свободному концу тяги подвешивается груз.

К верхнему зажиму прикреплен Г-образный металлический стержень, на нижний конец которого надевается металлическая колодочка. Левая часть колодочки имеет два Г-образных выступа (на схеме указаны пунктиром). Между этими выступами и тягой имеется стальная призма, на которой неподвижно укреплено зеркало *9*. Между правой частью колодочки и тягой ставится плоская пружина.

Удлинение образца измерялось с точностью до 0,2 μ. Колебания температуры по длине образца не превышали точности измерения температуры, которая соответствовала $\pm 0{,}25°$.

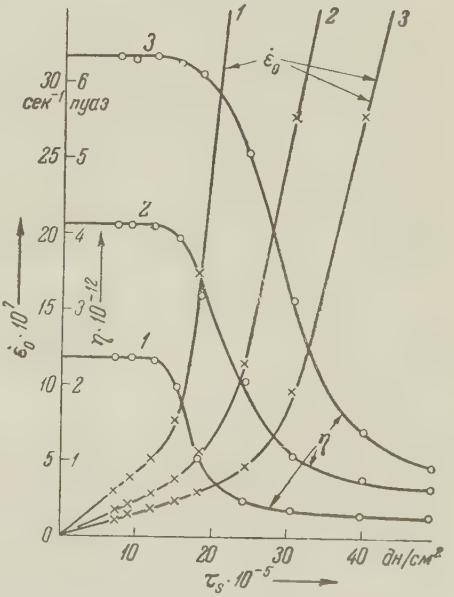


Рис. 2. *1* — $T_1 = 621°$ К, *2* — $T_2 = 583°$ К, *3* — $T_3 = 553°$ К

На рис. 2 представлен график зависимости начальной скорости ползучести $\dot{E}_0$ монокристаллов цинка от напряжения сдвига τ при разных температурах, начиная с 280° С. Здесь же дан график зависимости вязкости η

от напряжения при тех же значениях температуры. При 20° наблюдается та же закономерность изменения вязкости монокристаллов цинка с изменением напряжения, но абсолютная величина вязкости соответственно выше.

Из этих рисунков видно, что в области малых напряжений сдвига τ вязкость монокристаллов цинка остается постоянной величиной и не зависит от напряжения в довольно широком интервале напряжений. Вместе с тем, зависимость вязкости от скорости деформации подтверждает известный вывод об отсутствии у монокристаллов цинка предела ползучести τ_0. Сколь угодно малое напряжение вызывает пластическое течение этих монокристаллов с постоянной наибольшей эффективной вязкостью ([2, 7]).

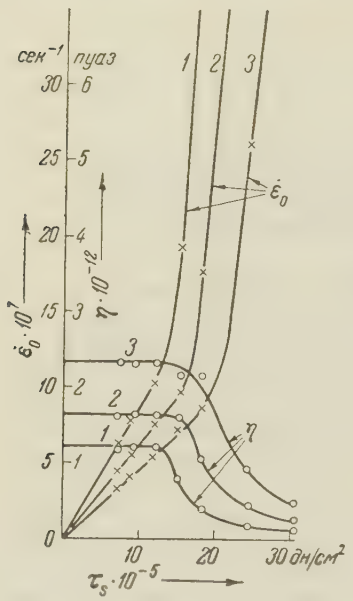


Рис. 3. Обозначения кривых те же, что на рис. 2

Линейная зависимость вязкости от напряжения нарушается и вязкость начинает резко падать с ростом напряжения сдвига лишь при напряжениях, близких к пределу текучести монокристаллов цинка, определяемому из опытов по растяжению с постоянной скоростью. Связано это с тем, что у предела текучести образование дислокационных лавин, вызванное прорывом препятствий, через которые ранее просачивались лишь отдельные дислокации, приводит к резкому возрастанию скорости сдвига, значительно опережающему рост скалывающих напряжений.

На рис. 3 представлены результаты исследования ползучести монокристаллов цинка, покрытых тонкой пленкой олова. Пленка олова электролитически наносилась на поверхность цинка и толщина ее не превосходила 5 μ. Опыты на ползучесть велись при температурах 280, 310 и 350° С, т. е. в условиях расплавления олова. Ранее нами было показано ([7]), что в этих условиях возрастает скорость ползучести монокристаллов цинка. В соответствии с этим, как видно из рис. 3, вязкость монокристаллов цинка в присутствии жидкого олова снижается в 2—3 раза при всех испытанных нами температурах.

Зависимость вязкости от температуры может быть представлена выражением $\eta = A\exp(U/kT)$. Пользуясь этой зависимостью, нами были построены диаграммы в координатах $\ln\eta - 1/T$, представленные на рис. 4. Из этих диаграмм были определены энергии активации процесса ползучести монокристаллов цинка (чистоты 99,8%) как на воздухе, так и в расплаве олова. Значение энергий активации составляет соответственно 10 ккал/моль и 6, 6 ккал/моль. Для цинка более высокой чистоты (99,99%) величина энергии активации на воздухе составляет около 5 ккал/моль.

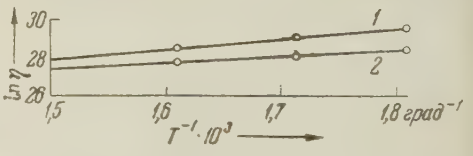


Рис. 4. *1* — в воздухе, *2*— в расплаве олова

Таким образом, пластифицирующее действие поверхностно-активного расплава легкоплавкого металла действительно имеет место в условиях достаточно низких нормальных и скалывающих напряжений. Зародышевые трещины хрупкого разрушения в этих условиях развиваются лишь после значительной пластической деформации и, следовательно, в области малых пластических деформаций действие поверхностно-активного металлического расплава целиком сосредоточивается на внешней поверхности монокристалла.

Кроме уже указанного облегчения выхода дислокаций на поверхность еформируемого кристалла, в эффекте пластифицирования значительная роль ожет принадлежать также подповерхностным (имеющим одну точку закрепления) источникам дислокаций, напряжение начала работы которых начительно ниже, чем у источников с двумя закрепленными точками. нижение поверхностной энергии σ должно привести к повышенной активности подповерхностных источников и к уменьшению предела текучести ристалла.

Из полученных результатов следует, что эффект пластифицирования является наиболее общим, универсальным эффектом действия поверхностно-активной среды, всегда возникающим при деформировании металла в любой оверхностно-активной среде. Однако в присутствии таких высокоактивных ред, какими являются легкоплавкие металлические расплавы, этот эффект ожет маскироваться при определенных условиях деформации эффектом езкого возрастания хрупкости и потери прочности в результате проникновения расплава внутрь деформируемого металла по полым дислокационным драм или по границам блоков.

Саратовский государственный
педагогический институт

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
26 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 11, 1284. [2] В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Н. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, Изд. АН СССР, 1954. [3] П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, ДАН, 111, 1278 (1956). [4] В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, Усп. физ. наук, 66, 2 (1958). [5] Е. Д. Щукин, В. И. Лихтман, ДАН, 124, 2 (1959). [6] Н. В. Перцов, Ю. В. Горюнов, Л. А. Кочанова, В. И. Лихтман, ДАН, 128, № 5 (1959). [7] В. А. Лабзин, В. И. Лихтман, ДАН, 121, № 3 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ФИЗИКА

Академик АН УССР А. П. КОМАР, В. П. САВЧЕНКО и В. Н. ШРЕДНИК

ЭЛЕКТРОННЫЕ АВТОЭМИССИОННЫЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВОВ

Электронные автоэмиссионные изображения чистых металлов обычно получаются при наличии весьма высокого вакуума ($<10^{-10}$ мм рт. ст.) и обезгаженных, хорошо очищенных от поверхностных загрязнений острий с радиусом меньше 1 μ. Если разность потенциалов между острием и проводящим слоем люминесцирующего экрана порядка 10 кв, то изображения в случае таких тугоплавких металлов, как W, Mo, Ta, получаются без особых затруднений. Обезгаживание и очистка поверхности острий от окислов и адсорбированных веществ обычно осуществляется нагревом острия или десорбцией сильным электрическим полем. В случае металлов и сплавов с т. пл. $<1500°$ и имеющих слабо летучие и не разлагающиеся при повышенных температурах окислы метод нагрева и метод десорбции не дают положительных результатов. Низкая температура рекристаллизации и большая скорость миграции атомов по поверхности острия для металлов и сплавов с т. пл. $<1500°$ приводят к затуплению острия и повышению напряжения до непрактичных значений. Низкая прочность и пластичность большинства указанных металлов и сплавов часто служит причиной срыва кончика острия электрическими пондеро-моторными силами.

Для получения электронных автоэмиссионных изображений металлов с т. пл. $<1500°$ желательны новые методы. Один из методов предложен Гомером ([1]). Однако этот метод пригоден только для чистых металлов. Нами предлагается более простой и более универсальный метод изготовления электронных автоэмиттеров, пригодных для различных однофазных металлических систем с т. пл. $<1500°$.

Используя обычным образом приготовленные острия, мы получаем с помощью локального вакуумного пробоя выступы на поверхности острия. Эти выступы и дают автоэлектронную эмиссию. Выступы имеют хороший контакт с острием и потому легко прогреваются. Высота выступов порядка сотни ангстрем. Эти выступы можно наиболее точно описать словом «прыщи». Локальный вакуумный пробой осуществлялся путем постепенного увеличения амплитуды импульсов низкочастотного (1—2 гц) маломощного генератора напряжения. Форма импульса генератора была близка к синусоидальной.

В случае металлов или сплавов, имеющих высокую упругость паров ($p > p_{Ni}$) при комнатной температуре, осуществление вакуумного пробоя не представляет затруднений. Острия из металлов и сплавов, имеющих низкую ($p < p_{Ni}$) упругость паров при комнатной температуре, необходимо для осуществления вакуумного пробоя подогревать.

Типичные электронные изображения, получающиеся непосредственно после вакуумного пробоя, показаны на рис. 1 *а*, *в*, *г*, *е*. На этих рисунках видно, что эмиссия электронов практически одинакова для всех участков «прыща». Это может быть в том случае, когда поверхность «прыща» шероховата, т. е. когда различие эмиссии отдельных участков определяется главным образом различием градиентов электрического поля, а не различием работ

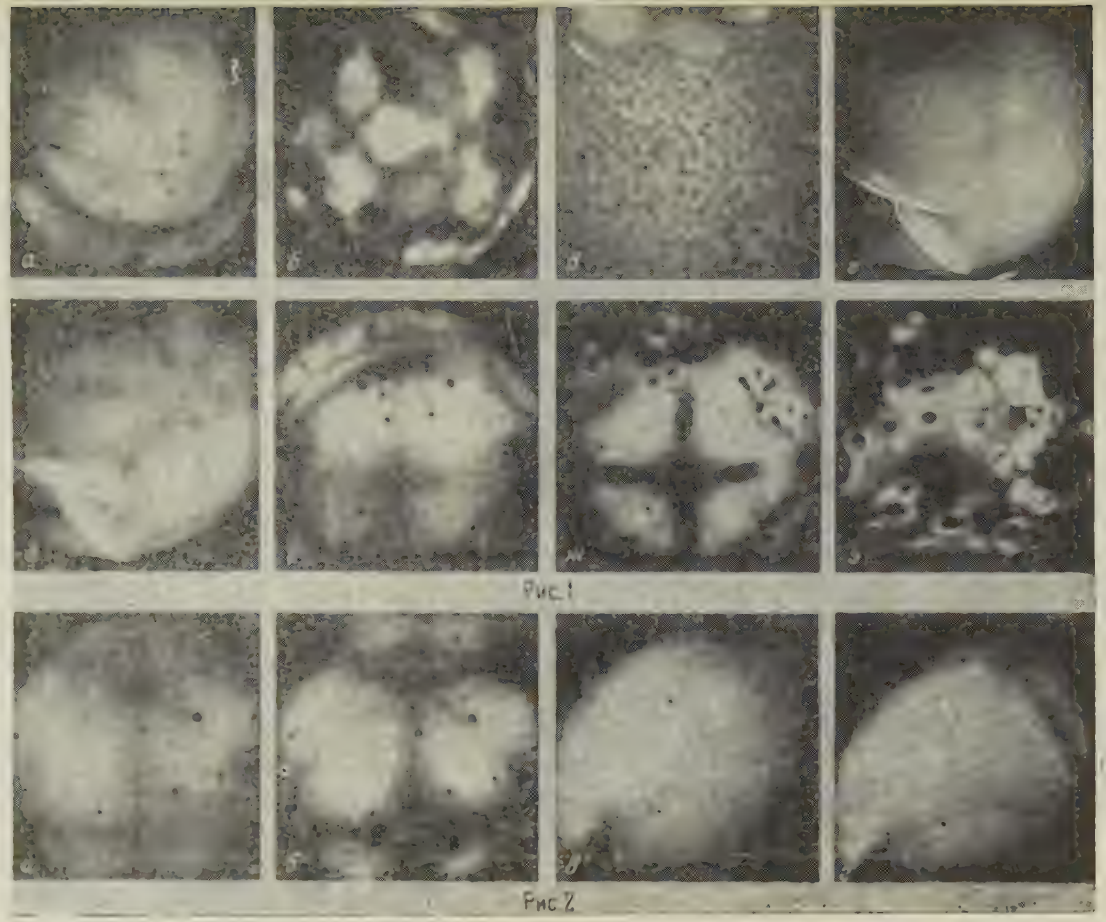


Рис. 1. *а* — чистый никель, полученный пробоем при комнатной температуре; *б* — тот же кристалл после прогрева до температуры 500° в течение 1 мин.; *в* — сильно изъязвленный никелевый кристалл, полученный пробоем; *г* — чистый кристалл золота, полученный аналогично *а*; *д* — тот же кристалл после прогрева до 200° в течение 15 сек.; *е* — кристалл Ni_3Mn после вакуумного пробоя; *ж* — он же после прогрева при 250° в течение 1 мин.; *з* — он же после прогрева при 250° в течение 20 мин.

Рис. 2. *а* — кристалл сплава Ni_3Mn, полученный пробоем при комнатной температуре; *б* — тот же кристалл после прогрева при 50° в течение 21 мин., *в* — кристалл сплава Cu_3Au, полученный пробоем; *г* — он же после прогрева при 80° в течение 1 мин.

Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3 *а* — кристалл Ni_3Mn рис. 2*а* после прогрева при 500° в течение 2 мин.; *б* — кристалл Cu_3Au после прогрева до 360° в течение 1 мин.; *в* — кристалл Cu_3Pt после прогрева до 450° в течение 10 сек.

Рис 4. *а* — кристалл Ni_3Mn, полученный пробоем: *б* — он же после прогрева при 550° в течение 1 мин.; *в* — он же после прогрева до 1060° в течение 3 сек.; *г* — другой кристалл Ni_3Mn, сформированный прогревом при 850° в течение 5 сек.; *д* — он же после прогрева при 850° в течение еще 15 сек.

выхода. Шероховатость поверхности часто сопровождается глубокими дырками в поверхностных слоях «прыща» (рис. 1 *а, в, е*). Дыркам соответствуют на изображениях круглые черные пятна, смещающиеся под влиянием магнитного поля вместе со всем изображением. При напылении на поверхности острия вещества сбоку дырки не засыпаются атомами, а остаются. После длительного прогрева большие круглые пятна, соответствующие дыркам, приобретают очертания неправильных многоугольников (рис. 1 *ж*, *з*). Это изменение можно трактовать как огранку дырок, как возникновение отрицательных кристаллов (*). Круглая форма малых дырок, по-видимому, связана с тем, что величина дырок находится вне пределов разрешающей способности электронного проектора. Однородность эмиссии и дырчатость поверхности «прыщей» показывают, что структура «прыщей» в пределах разрешающей способности электронного проектора аморфна. Отдельные блоки на поверхности, состоящие из десятков атомов, повернуты относительно друг друга в различных направлениях на различные углы. Естественно, что такие структуры крайне неустойчивы. Действительно, при

прогреве острий из сплавов Ni_3Mn и $AuCu_3$ до температур 40—60° начинают появляться признаки кристаллографической огранки прыщей (см. рис. 2). После интенсивного прогрева острий из сплавов Ni_3Mn, $AuCu_3$, $PtCu_3$ (рис. 3) и чистых металлов Ni и Au (рис. 1 *б*, *д*) получаются равновесные изображения, свидетельствующие о том, что прыщи являются хорошо ограненными кристаллами. Для окончательного суждения о структуре исходной поверхности «прыщей» нами планируется исследование с помощью ионного проектора. Полученные результаты вселяют уверенность в том, что можно будет изучать влияние дальнего порядка атомов в объеме и на поверхности на работу выхода и на огранку кристаллов. Особенно существенно изучение влияния упорядочения атомов на поверхности монокристаллов сплавов. Можно ожидать, что критические температуры упорядочения на поверхности будут меньше таковых для объема ввиду малой энергии активации для миграции атомов на поверхности кристаллов.

Изучение сплава Ni_3Mn показало, что скорость диффузии и миграции и летучесть Mn весьма значительны. Поверхность этого сплава, как правило, покрыта чистым марганцем. В некоторых случаях Mn накапливается на поверхности и, так как работа выхода марганца меньше таковой для Ni, то он становится легко заметным (см. рис. 4 *б*). Если быстро прогреть острие до 1060°, то Mn испарится с поверхности, а новые порции атомов Mn не успеют путем объемной диффузии накопиться на поверхности (рис. 4 *в*). При этом получаются изображения, напоминающие опубликованные в [3] изображения загрязненного никеля. Равновесные относительно подвода атомов Mn к поверхности и испарения с нее изображения сплава Ni_3Mn показаны на рис. 4 *д*, *е*.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
15 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. J. Melmed, R. Gomer, J. Chem. Phys., **30**, 586 (1959). [2] Я. Е. Гегузин, Усп. физ. наук, **61**, 217 (1957). [3] R. Gomer, J. Chem. Phys., **21**, 293 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ФИЗИКА

А. Л. ОШЕРОВИЧ и Г. М. ПЕТЕЛИН

ОБ ИЗМЕРЕНИИ ВРЕМЕН ЖИЗНИ ТЕРМОВ 3^1S_0, 3^3P_2, 3^3D_2, 3^1P_1 И 3^1D_2 НЕОНА МЕТОДОМ ЗАДЕРЖАННЫХ СОВПАДЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Терентьевым 18 VII 1959)

Относительные значения вероятностей переходов A и сил осцилляторов f для s — p-линий неона были определены Р. Ладенбургом методом аномальной дисперсии ([1]). Только для линии 6402 Å Р. Ладенбург на основании правила сумм оценил абсолютное значение f, что позволило ему вычислить среднее время жизни терма 3^3D_3 $\tau_{ср\ 3^3D_3} = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ сек.

Средние времена жизни ряда термов неона измерил Д. Гриффитс ([2]). Методика Гриффитса состояла в определении при помощи ячейки Керра как оптического затвора сдвига фазы между излучением и током через высокочастотную разрядную трубку с неоном. Величина этого сдвига зависит от среднего времени жизни наблюдаемого терма.

Так как оценка Р. Ладенбурга весьма приближенна, а данные Гриффитса получены косвенным методом, то мы сделали попытку применения метода задержанных совпадений ([3,4]) к определению среднего времени жизни некоторых термов неона.

Неон возбуждался электронным пучком в виде последовательности прямоугольных импульсов продолжительности $\approx 10^{-7}$ сек. с частотой повторения 10^4 гц. Наблюдался временной ход числа совпадений между импульсами фотоумножителя (регистрирующего высвечивание атомов неона) и задержанными импульсами задающего генератора. Так как при спонтанных переходах число атомов на данном уровне убывает по экспоненциальному закону ($N = N_0 e^{-t/\tau}$), то зависимость числа совпадений $N_{совп}$ от времени задержки $t_з$ в полулогарифмическом масштабе выражается прямой линией. Среднее время жизни исследуемого терма определяется по наклону этой прямой

$$\tau_{ср} = \frac{\Delta t_з}{2{,}3\,(\Delta \lg N_{совп})}.$$

Наблюдаемые линии неона выделялись нами как монохроматором УМ-2, так и монохроматором с дифракционной решеткой типа ДС-4. Источник света наполнялся спектрально чистым неоном до нужного давления. Чистота газа контролировалась снятием спектрограммы.

В рассмотренной нами рабочей области 5400—6500 Å абсолютная спектральная чувствительность стандартных сурьмяно-цезиевых фотоумножителей сравнительно невелика (ФЭУ-29, ФЭУ-33 и др.), а фотоумножители с другими фотокатодами имеют в этой области спектра меньшее, чем у сурьмяно-цезиевых фотокатодов, отношение сигнала к шуму. Поэтому мы пользовались специально отобранными сурьмяно-цезиевыми фотоумножителями

Так как измеренные времена жизни лежат в пределах $20 \cdot 10^{-8}$—$3 \cdot 10^{-8}$ сек., то при больших задержках (10^{-7}—10^{-6} сек.) и данных параметрах измерительной установки аппаратной функцией устройства, по нашим данным, можно пренебречь. Фон, вызванный темновыми импульсами фотоумножителя и засветкой от катода электронной пушки, определялся нами при задержках в 10—15 раз бóльших $\tau_{ср}$ терма.

На рис. 1 *А* и 1 *Б* представлены типичные кривые зависимости логарифма числа совпадений $\lg N_{\text{совп}}$ от времени задержки $t_з$. Для терма 3^1S_0 время жизни определялось по двум переходам $2^1P_1 - 3^1S_0$, λ 5852,49 Å и $2^3P_1 - 3^1S_0$, λ 5400 Å. На рис. 1 *В* представлены линейные участки зависимости $\lg N_{\text{совп}}$ от $t_з$ для этих переходов. По первому переходу $\tau_{\text{ср } 3^1S_0} = 5{,}1 \cdot 10^{-8}$ сек., а по второму $4{,}6 \cdot 10^{-8}$ сек. Разброс этих величин характеризует ошибку в измерениях при данных условиях.

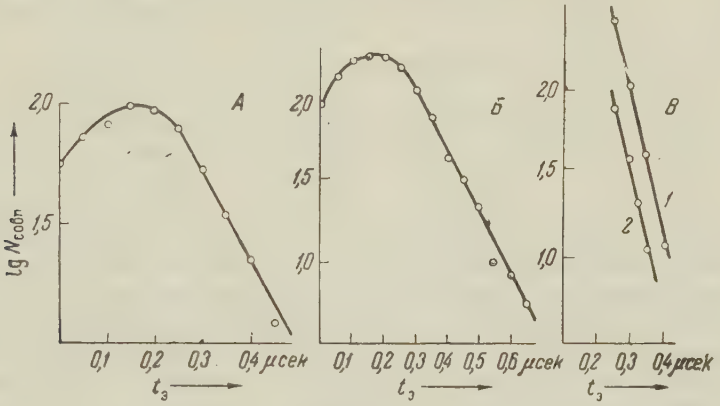


Рис. 1. Зависимость логарифма числа совпадений $N_{\text{совп}}$ от времени задержки $t_з$. *А* — для терма 3^1D_2, переход $3^1D_2 \rightarrow 2^3P_2$, λ 6143,06 Å; *Б* — для терма 3^3P_2, переход $3^3P_2 \rightarrow 2^3P_2$, λ 5944,83 Å; *В* — для терма 3^1S_0, переходы $3^1S_0 \rightarrow 2^1P_1$ (*1*) и $3^1S_0 \rightarrow 2^3P_1$ (*2*)

В табл. 1 приведена сводка результатов наших измерений. Сравнение наших данных и данных Ладенбурга и Гриффитса показывает, что наши результаты по определению абсолютных средних времен жизни термов неона значительно (почти на один порядок) отличаются от оценки Ладенбурга. Данные по термам 3^1S_0, 3^3P_2 и 3^1D_2 несколько превышают ($\approx 25\%$) результаты Гриффитса. Значения для остальных термов в пределах ошибки эксперимента совпадают с данными Гриффитса.

Таблица 1

Терм	Переход	Длина волны, Å	Давление 10^{-1} мм рт. ст.	Средн. время жизни, 10^{-8} сек.
3^1S_0	$3^1S_0 \rightarrow 2^1P_1$	5852,49	2	$5{,}1 \pm 0{,}25$
3^1S_0	$3^1S_0 \rightarrow 2^3P_1$	5400,56	2	$4{,}6 \pm 0{,}25$
3^3P_2	$3^3P_2 \rightarrow 2^3P_2$	5944,83	1	$11{,}0 \pm 0{,}25$
3^1D_2	$3^1D_2 \rightarrow 2^3P_2$	6143,06	1	$11{,}5 \pm 0{,}25$
3^1P_1	$3^1P_1 \rightarrow 2^3P_0$	6266,50	1	$11{,}8 \pm 0{,}4$
3^3D_2	$3^3D_2 \rightarrow 2^3P_2$	6334,42	1	$10{,}9 \pm 0{,}2$

Сравнение относительных величин времен жизни представлено в табл. 2. Здесь время жизни терма 3^1D_2 принято за единицу.

При определении точности метода задержанных совпадений с модуляцией электронного пучка от задающего генератора следует учесть процессы в плазме, искажающие истинное время жизни термов. Укажем некоторые из этих процессов:

1. Столкновения второго рода с невозбужденными атомами могут привести к тому, что наблюдаемое $\tau_{\text{ср}}$ будет меньше $\tau_{\text{ср. ист}}$, где под $\tau_{\text{ср. ист}}$ мы подразумеваем среднее время жизни изолированного возбужденного атома.

2. При скоростях возбуждающих электронов, бо́льших 21,5 в, в плазме происходит ионизация некоторого числа атомов неона. В результате рекомбинации могут образоваться атомы в возбужденных состояниях, что приводит к увеличению наблюдаемого $\tau_{ср}$.

3. Заселенность исследуемого терма может быть увеличена за счет каскадных переходов с более высоких уровней. Тогда наблюдаемое $\tau_{ср}$ будет изменяться по величине в зависимости от времени жизни уровней, с которых зарождаются каскадные переходы.

Таблица 2

Терм	Наши данные	Ладенбург	Гриффитс
3^1S_0	0,615	0,444	0,434
3^3P_2	0,925	0,957	0,89
3^1D_2	1	1	1
3^1P_1	0,81	1,07	1,28
3^3D_2	1,23	0,95	1,28

Однако при наших рабочих давлениях влияние первых двух факторов не сильно сказывается на значении среднего времени жизни, на что указывает изменение величины $\tau_{ср}$ для терма 3^1S_0 всего на 10% при изменении давления на целый порядок (от $3 \cdot 10^{-2}$ до $25 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) и изменении амплитуды задающего генератора в два раза.

Теоретическое определение ошибки, вносимой искажающими процессами в плазме, а также каскадными переходами, в данном случае весьма затруднено из-за сравнительной сложности спектра неона и незнания вероятностей переходов и поперечных сечений.

Исследования С. Э. Фриша и сотр. ([5]) показали, что каскадные переходы играют значительную роль в процессе заселения уровней.

На наличие каскадных переходов в нашем случае указывает присутствие в спектре свечения неона группы зеленых линий. Поэтому приведенные нами данные следует рассматривать как реально наблюдаемые в наших условиях средние времена жизни исследуемых термов.

Развитие метода с регистрацией каскадных переходов и введение задержки в канал, регистрирующий верхний переход, позволит экспериментально оценить поправку на влияние переходов с верхних уровней.

Физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
4 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Р. Ладенбург, Усп. физ. наук, **14**, 2, 721 (1934). [2] J. Griffiths, Proc. Roy. Soc., **143**, 588 (1933). [3] S. Heron, R. McWhirter, E. Rhoderick, Proc. Roy. Soc., A, **234**, 565 (1956). [4] А. Л. Ошерович, И. Г. Савич, Оптика и спектроскопия, **4**, 6, 715 (1958). [5] С. Э. Фриш, Тр. Сибирск. физ.-техн. инст., в. **36**, 261 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ФИЗИКА

Академик УзССР С. В. СТАРОДУБЦЕВ и К. В. МАКАРЮНАС

О МЕХАНИЗМЕ ПРЯМОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РЕАКЦИИ Li^6 (α,d) Be^8

В работе Уотерса ([1]) имеется указание на большой выход дейтронов при бомбардировке мишеней из Li^6 31,5 Мэв α-частицами. Выход дейтронов при угле рассеяния 20° (в лабораторной системе) одного порядка величины с выходом упруго рассеянных α-частиц. Больших дифференциальных сечений для передних углов рассеяния можно ожидать в случае реакций, протекающих без образования составного ядра, однако данных Уотерса недостаточно для суждения в пользу того или иного механизма реакции.

Исследование механизма реакции (α, d) на Li^6, кроме самостоятельного интереса, представляет интерес в связи с вопросом об α-дейтронной модели ядра Li^6. Эта модель, которой в модели оболочек соответствует конфигурация $(1s)^4\ (2s)^2$, дает правильное значение спина ядра и значения магнитного и квадрупольного моментов, близкие к экспериментальным (см., например, ([2], [3])), однако противоречит обычному расположению уровней в модели оболочек, согласно которой уровень $2\,s$ лежит выше уровней $1\,p_{3/2}$ и $1\,p_{1/2}$ ([4]). Представление о связи, промежуточной между *jj* и *LS*, позволило развить модель оболочек и в ее рамках объяснить некоторые свойства ядра Li^6, в частности получить правильный порядок уровней ([5]) и значение магнитного момента ([6]), находящееся в неплохом соответствии как с экспериментальным, так и с вычисленным по α-дейтронной модели, однако вопрос об α-дейтронной структуре ядра Li^6 требует дальнейшего разъяснения. Дополнительный аргумент в пользу или против этой модели может дать исследование механизма взаимодействия быстрых частиц с ядрами Li^6, в результате которого получаются дейтроны. Механизм выбивания, аналогичный рассмотренному в работах Аустерна, Батлера и Макмануса ([7]) и Батлера ([8]), мог бы указывать на существование в ядре дейтронов. Сведения о механизме ядерной реакции дает исследование угловых распределений, однако на опыте механизм выбивания трудно отличить от механизмов срыва и подхвата, так как во всех этих случаях угловые распределения различаются мало, тем более, что нет хорошей строгой теории таких реакций. Например, известно, что при взаимодействии 14 Мэв нейтронов с ядрами Li^6 основной реакцией является реакция (n, d) ([9]), которая в начале была причислена к реакциям подхвата, однако не исключена возможность, что в этой реакции происходит и выбивание дейтронов ([3]). Реакция (α, d) отличается той особенностью, что вследствие очень большой энергии связи α-частицы механизм ее срыва не кажется правдоподобным, по крайней мере при не очень высоких энергиях, так что он не должен маскировать механизм выбивания, если последний имеет место.

В наших опытах α-частицами энергий с 8,34 до 13,2 Мэв, ускоренными в циклотроне Физико-технического института Академии наук СССР, бомбардировались литиевые мишени природного изотопного состава, изготовленные прокатом металлического лития в среде сухого углекислого газа (толщина мишеней $14 \div 20$ μ). Выходящие из мишени вторичные частицы регистрировались на фотографических пластинках Я-2 (толщина эмульсии 100 μ), которые размещались в камере рассеяния (камера рассеяния скон-

струирована С. В. Стародубцевым, Е. М. Лобановым и И. М. Щегловым) вокруг мишени на расстоянии 20 см от ее центра. Средний угол между плоскостью фотографической пластинки и направлением движения частиц из мишени был 10°.

При микроскопическом просмотре фотопластинок была найдена интенсивная группа дейтронов из реакции $Li^6(\alpha, d)Be^8$, $Q = -1{,}59$ Мэв (группы опознавались по изменению длины треков с углом рассеяния) и исследовалось ее угловое распределение. При некоторых малых углах эту группу нельзя было отделить от очень интенсивной группы протонов отдачи, так

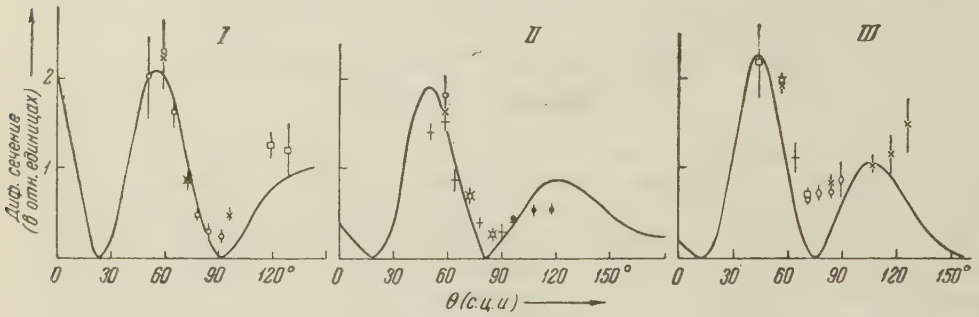


Рис. 1. Реакция $Li^6(\alpha, d)Be^8$. $I - E_\alpha = 10{,}15$ Мэв; $II - E_\alpha = 11{,}5$ Мэв; $III - E_\alpha = 13{,}2$ Мэв

что полное угловое распределение при всех углах не было получено. Измеренные угловые распределения в системе центра инерции при разных энергиях бомбардирующих α-частиц (10, 15; 11,5 и 13,2 Мэв) приведены на рис. 1, где они представлены полученными на опыте точками. Масштаб по оси ординат произвольный. Различно обозначенные точки получены в разных опытах. Указанные погрешности равны сумме статистической погрешности, погрешности при определении телесного угла и погрешности, возможно, допущенной при отделении группы треков дейтронов от треков, принадлежащих частицам других групп. Абсолютная величина дифференциального сечения реакции $Li^6(\alpha, d)Be^8$ при $E_\alpha = 10{,}15$ Мэв для угла 58° в системе центра инерции равна 6,7 мбарн/стерадиан. Отклонения значений дифференциальных сечений, полученных в разных опытах, от этого среднего значения не превышали 37%. Интегральное сечение, оцененное интегрированием углового распределения, при $E_\alpha = 10{,}15$ Мэв не меньше 50 мбарн. С увеличением энергии от 10,15 до 13,2 Мэв сечение уменьшается.

Резко анизотропная, плавно меняющаяся с энергией, асимметричная относительно угла 90° форма угловых распределений, характерное смещение минимума в сторону меньших углов при увеличении энергии бомбардирующих частиц, а также довольно большое поперечное сечение реакции указывают на важную роль процесса, протекающего без образования составного ядра. Похоже, что имеет место выбивание дейтронов из ядер Li^6 α-частицами и что, следовательно, экспериментальные результаты указывают на существование в ядре Li^6 некоторое время живущей подструктуры в виде дейтрона.

Было проведено сравнение результатов, полученных на опыте, с теорией Батлера (*). Основное состояние ядра Li^6 в α-дейтронной модели — s-состояние, спин равен 1 (спину дейтрона), спин конечного ядра Be^8 равен нулю; поэтому, если реакцию $Li^6(\alpha, d)Be^8$ рассматривать как выбивание из ядра Li^6 дейтрона и последующий захват α-частицы, то возможно только $l = 0$. На рис. 1 рядом с экспериментальными точками сплошными кривыми представлены угловые распределения, вычисленные по формуле Батлера. При этом параметр «радиус взаимодействия», характеризующий расстояние между центрами тяжести входящих в состав ядра Li^6 под-

структурных α-частиц и дейтрона, принят равным $8{,}5 \cdot 10^{-13}$ см. Как видно, имеется некоторое соответствие теории Батлера с экспериментальными результатами. Отметим, что имеются также и некоторые экспериментальные указания на существование максимумов кривых угловых распределений при малых углах, близких к нулю (особенно при E_α, равном 8,34 и 10,15 Мэв), однако надежно отделить дейтроны от других частиц в этой области углов было невозможно.

В заключение авторы выражают признательность сотрудникам Физико-технического института АН СССР, содействовавшим выполнению настоящей работы.

Поступило
26 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. J. Watters, Phys. Rev., **103**, 1763 (1956). [2] Л. Ландау, Я. Смородинский, Лекции по теории атомного ядра, М., 1955. [3] J. Dabrowski, J. Sawicki, Acta Phys. Polonica, **14**, 323 (1955). [4] М. Гепперт-Майер, И. Г. Д. Иенсен, Элементарная теория ядерных оболочек, ИЛ, 1958. [5] D. R. Inglis, Rev. Mod. Phys., **25**, 390 (1953). [6] G. E. Tauber, Ta-You Wu, Phys. Rev., **93**, 295 (1954). [7] N. Austern, S. Butler, H. McManus, Phys. Rev., **92**, 351 (1953). [8] S. T. Butler, Phys. Rev., **106**, 272 (1957). [9] G. M. Frye, Phys. Rev., **93**, 1086 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. К. КРИЦКАЯ, академик Г. В. КУРДЮМОВ и Ю. А. ОСИПЬЯН

О ПРИРОДЕ ИЗМЕНЕНИЙ МОДУЛЯ ЮНГА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ОДНОФАЗНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

В работе [1] мы сообщали о зависимости модуля упругости однофазного твердого раствора Ni — Al от термической обработки. Было показано, что по отношению к величине модуля упругости твердый раствор может находиться в двух состояниях: A (с низким значением модуля) и B (с высоким значением модуля). Для перевода сплава из состояния B в состояние A необходим нагрев до температур выше 600—700° с последующим медленным охлаждением. Повышение температуры отжига выше 700° приводило к постепенному падению модуля.

Наоборот, для перевода сплава из состояния A в состояние B достаточен нагрев до температуры 300° с последующим охлаждением в воде. При этом уже нагрев при 100° вызвал заметное повышение модуля, возрастающее при повышении температуры закалки от 100 до 300°. Если же охлаждение после нагрева на 300° или до более высоких температур производилось медленно, то состояние A не изменялось.

Экспериментальные данные по изучению изменений модуля сплава Ni—Al при различных термообработках [1] позволили заключить, что состояние B (с высоким модулем) в закаленном сплаве не являлось результатом переохлаждения до комнатной температуры состояния, стабильного при высоких температурах, а возникало в результате быстрого охлаждения в интервале температур от 300° до комнатной температуры.

Тот факт, что величина эффекта изменения модуля не зависела от времени выдержки сплава при повышенной температуре, а определялась лишь температурой, от которой производилась закалка, также свидетельствовал, что ни в процессе нагрева, ни в процессе выдержки сплава, находящегося в состоянии A, в нем не происходило изменений, приводящих к обсуждаемому эффекту. Таким образом, переход от состояния A в состояние B не мог быть связан с процессом перераспределения атомов, имеющим место в ранее описанных случаях [1,2].

В настоящей работе исследовалась зависимость модуля упругости от термической обработки на образцах чистого никеля и некоторых твердых растворов на его основе. Использовался электролитический никель, два раза переплавленный в вакууме. Исследовались сплавы Ni + 10% Cu, Ni + 10% Co, Ni + 3,5% Mo. Все эти сплавы во всем интервале термообработок были однофазными.

Оказалось, что описываемый эффект изменения модуля упругости в зависимости от способа охлаждения от высоких температур имеет место как в чистом никеле, так и во всех исследованных твердых растворах. Зависимость модуля от температуры обработки для ряда исследованных сплавов показана на рис. 1.

Видно, что качественно зависимость для никеля и для всех твердых растворов одинакова и повторяет аналогичную зависимость для сплава Ni — Al. Разница в значениях величины модуля для состояний A и B колеблется от 5% для Ni до 12% для сплава Ni — Co.

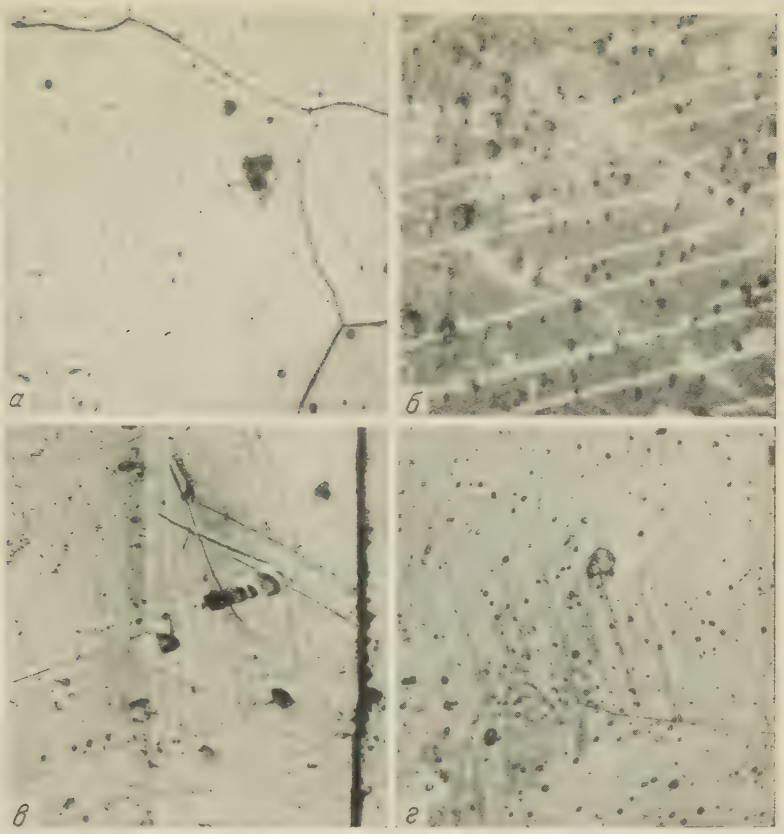


Рис. 2. Микроструктура никеля и его сплавов. *а* — никель, отжиг 1000°; *б* — никель, закалка 550°; *в* — Ni + 10% Cu, закалка 500°; *г* — Ni + 9,6% Mo, закалка 550°

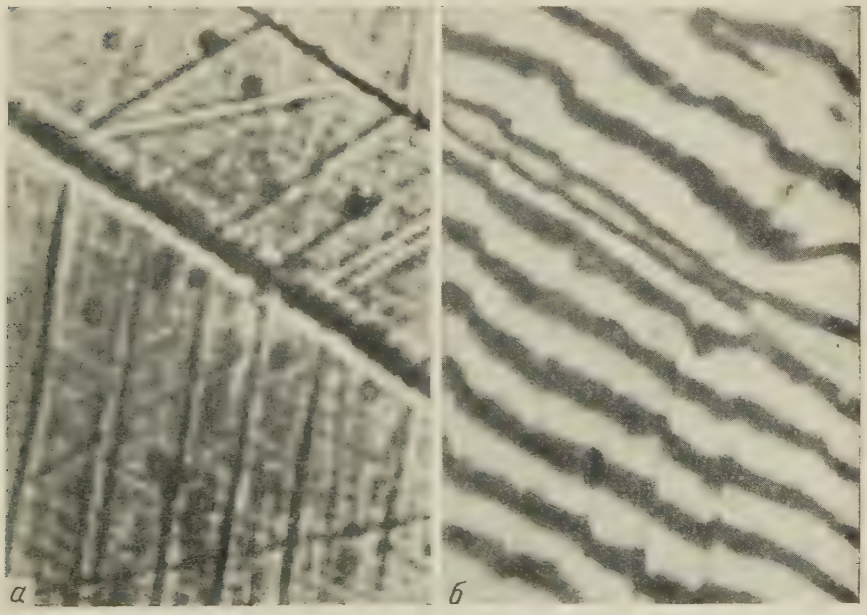


Рис. 3. *а* — микроструктура сплава Ni + 3,5% Mo после закалки от 550° (500 ×); *б* — в интерференционном микроскопе

Характерная для состояния В микроструктура с наличием большого числа линий скольжения, наблюдавшаяся в сплаве Ni — Al [1], также была обнаружена в никеле и в твердых растворах Ni — Cu, Ni — Co, Ni — Mo после закалки от температур выше 400°. После электрополировки в серной кислоте образцы нагревались в вакууме до заданной температуры, а затем закаливались в воде. После закалки на полированной поверхности возникал рельеф, который был виден под микроскопом в виде параллельных линий скольжения (рис. 2). Вертикальное смещение по отдельным линиям скольжения можно было наблюдать в интерференционном микроскопе (рис. 3). Величина вертикального смещения по линиям скольжения определялась в зеленом свете с длиной волны λ 0,54 μ, ее значения колебались от 0,25 до 0,05 μ для различных линий скольжения.

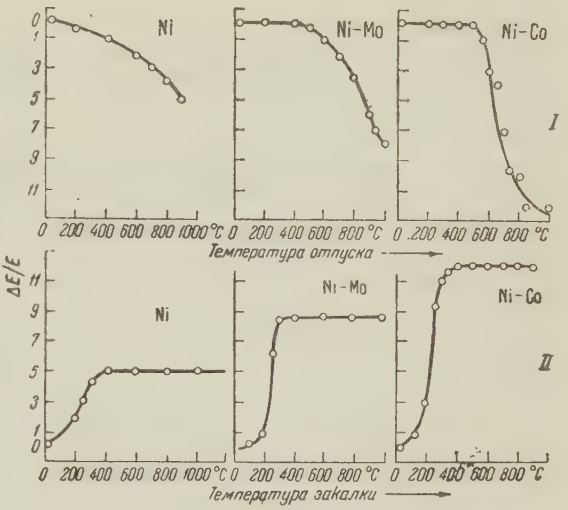


Рис. 1. Изменение модуля Юнга никеля и сплавов Ni — Mo и Ni — Co в зависимости от режима термической обработки. *I* — исходное состояние сплава — закалка от 1000°; *II* — исходное состояние сплава — отжиг при 1000°

Оказалось также, что исследованные сплавы в состояниях A и B имеют не только различные значения модуля упругости при комнатной температуре, но и различную его температурную зависимость. На рис. 4 показана температурная зависимость модуля упругости чистого никеля после закалки и отжига, а также аналогичная температурная зависимость модуля упругости двойных сплавов Ni—Co, Ni — Al, Ni — Mo.

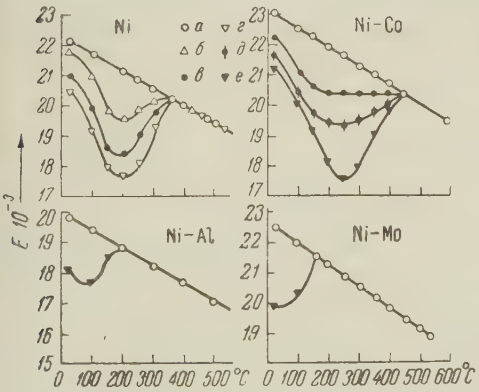


Рис. 4. Температурная зависимость модуля Юнга никеля и сплавов Ni — Co, Ni — Al и Ni — Mo после различных термических обработок. *а* — закалка 1000°; *б* — отжиг 700°; *в* — отжиг 800°; *г* — отжиг 850°; *д* — отжиг 900°; *е* — отжиг 1000°

Видно, что для отожженных образцов (состояние A) температурная зависимость модуля упругости в интервале от комнатной температуры до точки Кюри носит аномальный характер и выражается кривой с минимумом. Минимум для никеля лежит при 200°, для сплава Ni — Co при 250°, для сплава Ni — Al около 100°, а для Ni — Mo смещается до более низких температур. После закалки от температуры выше температуры полного перехода A → B аномалия модуля упругости исчезает и модуль упругости для всех сплавов в состоянии B монотонно падает с температурой.

Как видно из рис. 4, кривые температурной зависимости модуля для образцов в состоянии A и B встречаются в точке Кюри и при дальнейшем повышении температуры совпадают. Аналогичные аномалии в температурной зависимости модуля упругости отожженного никеля описывались в работах [3,4]. Это связывалось с явлением механострикции, т. е. изменением домен-

ной структуры ферромагнетика при наложении поля упругих напряжений во время механического испытания, при определении модуля. При испытании в магнитном поле величина этой аномалии уменьшается с увеличением поля и при величине поля, превышающей поле насыщения, аномалия модуля исчезает совсем ([3]).

В этой связи природа влияния термической обработки на модуль упругости никеля и твердых растворов на его основе становится ясной.

В процессе измерения модуля упругости на образец накладывается поле упругих напряжений. Эти напряжения, кроме чисто упругой деформации решетки, приводят к переориентировке доменов ферромагнитной структуры, что вызывает дополнительную деформацию стрикционного характера. Выше точки Кюри механострикционная деформация отсутствует.

После закалки структура исследованных образцов изменяется. Об этом свидетельствует появление большого числа линий скольжения на поверхности шлифа (рис. 2). Появившиеся при закалке плоскости скольжения могут служить препятствиями для движения доменных стенок при наложении поля упругих напряжений. Поэтому после закалки (состояние В) подвижность доменных стенок сильно ограничена и механострикционная деформация мала. Ввиду этого аномалии температурной зависимости модуля в закаленном состоянии не наблюдается, а значение модуля при комнатной температуре выше, чем у соответствующих образцов после отжига. Характеристическая температура, определенная рентгеновским методом, в состояниях А и В для сплавов Ni — Al и Ni — Cu оказалась одинаковой.

Таким образом, разница значений модуля упругости после закалки и отжига для никеля и его твердых растворов определяется не различием в величине сил связи, а влиянием структуры на механострикционную деформацию ферромагнитных образцов.

Напряжения, приводящие к скольжению при быстром охлаждении, не связаны с протеканием магнитного превращения в процессе охлаждения, так как следы скольжения после закалки наблюдались на парамагнитном при комнатной температуре сплаве Ni + 9,6% Mo (рис. 2 *г*).

Что касается изменения модуля Юнга при отпуске пластически деформированных сплавов ([1,2]), то оно обусловливается изменением распределения атомов в твердом растворе. В этом случае параллельно с изменением модуля изменяется и характеристическая температура (тепловой фактор рассеяния рентгеновских лучей).

Поступило
3 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. В. Курдюмов, В. К. Крицкая и др., ДАН, **124**, № 1 (1959). [2] В. А. Ильина, Г. В. Курдюмов и др., Физ. мет. и металловед., **4**, в. 3 (1957). [3] S. Siegel, S. L. Quimby, Phys. Rev., **49**, 663 (1936). [4] W. Köster, Zs. f. Metallkunde, 35, 68 (1943).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Н. РОМАНЕНКО и В. И. ИВАНОВ-ОМСКИЙ

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 17 VII 1959)

Термодинамические исследования полупроводниковых твердых растворов могут дать представление о характере взаимодействия компонент. При помощи этих исследований можно также сделать ряд выводов о закономерности изменения электрофизических свойств с составом раствора. Кроме того, такие исследования будут весьма полезны при изучении ряда технологических вопросов приготовления равновесных твердых растворов.

С этой точки зрения нами были изучены система Ge—Si и квазибинарный разрез InSb — GaSb тройной системы In — Ga — Sb. Выбор объектов был обусловлен тем, что указанные системы являются типичными полупроводниковыми твердыми растворами замещения, а также тем, что для них известны все необходимые для такого исследования экспериментальные данные.

Исследование производилось методом сравнения экспериментальных фазовых диаграмм с диаграммами, рассчитанными в приближении регулярных растворов. Расчеты производились при помощи уравнений Каменецкой ([1]). Если принять, что энергии смещения в твердой и жидкой фазах равны, то эти уравнения запишутся в виде

$$\begin{aligned}(x^2 - y^2)\,\widetilde{V} - Q_A &= \ln\frac{1-y}{1-x},\\ [(1-x)^2 - (1-y)^2]\,\widetilde{V} - Q_B &= \ln\frac{y}{x};\end{aligned} \qquad (1)$$

здесь x и y — молярные доли тугоплавкой компоненты, соответственно, в жидкой и твердой фазах, $\widetilde{V}$ — приведенная энергия смешения, равная V/RT, где R — газовая постоянная, а V — энергия смешения на 1 моль. Величина Q_i определяется как

$$Q_i = \frac{q_i}{R}\left(1 - \frac{T_i}{T}\right), \qquad (2)$$

где q_i — скрытая теплота, а T_i — температура плавления i-й компоненты. Индекс A относится к легкоплавкой, а индекс B к тугоплавкой компонентам.

В расчетах использовались следующие значения теплот и температур плавления: 9,45 ккал/моль и 1713° K для Si ([2]) и 7,13 ккал/моль и 1231° K для Ge ([3]). Соответствующие данные для InSb (6,1 ккал/моль и 798° K) и для GaSb (6,0 ккал/моль и 976° K) взяты из работы ([4]).

Порядок и знак энергии смешения определялись по нескольким точкам экспериментальных фазовых диаграмм. Дальнейшее уточнение этих значений производилось из условия наилучшего прохождения рассчитанной кривой через экспериментальные точки.

Решение уравнений (1) можно провести только графическим способом, который значительно упрощается, если уравнения преобразовать к виду

$$\begin{aligned}C(x) - C(y) &= Q_B - Q_A,\\ D(x) - D(y) &= Q_A;\end{aligned} \qquad (3)$$

здесь

$$C(z) = -2z\tilde{V} + \ln\frac{z}{1-z},$$
$$D(z) = z^2\tilde{V} + \ln(1-z). \qquad (4)$$

На рис. 1 изображена фазовая диаграмма для системы Ge — Si, рассчитанная при $V = +2200$ кал/моль (сплошная линия). Видно, что экспериментальные точки Штора и Клемма ([5]) хорошо ложатся на построенные нами кривые ликвидуса и солидуса. Положительный знак энергии смешения говорит о том, что взаимодействие атомов Si — Si и Ge — Ge в сплаве сильнее ваимодействия атомов Si — Ge. В интервале температур между температурой плавления Ge и температурой плавления Si $\tilde{V}$ заключено соответственно в пределах от 0,90 до 0,64. Таким образом, неравенство

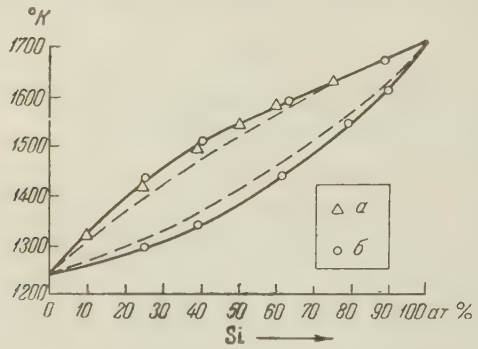


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ge — Si (*а* — охлаждение, *б* — нагревание). Сплошной линией изображена диаграмма, рассчитанная для $V = +2200$ кал/моль; пунктирная линия рассчитана для случая идеального раствора. Экспериментальные точки взяты из работы ([5])

$$|\tilde{V}| \leqslant 2, \qquad (5)$$

являющееся, согласно Каменецкой, критерием образования твердых растворов, хорошо выполняется в этой области температур. Неравенство остается справедливым до температур порядка 300° С, ниже которых должно было бы происходить расслоение раствора. Однако принимая во внимание, что при этих температурах диффузия происходит крайне медленно, можно ожидать, что и в этой области температур распада твердого раствора не произойдет.

При исследовании системы InSb — GaSb не удалось подобрать не зависящей от состава энергии смешения, которая позволила бы получить хорошее совпадение с экспериментальными точками. Наилучший результат дает $V = +3000$кал/моль (см. рис. 2). Как видно из рисунка, даже в этом случае не все экспериментальные точки хорошо ложатся на рассчитанную кривую ликвидуса. Это обстоятельство наводит на мысль, что в случае системы InSb — GaSb приближение регулярных растворов не является вполне удовлетворительным. По всей вероятности, отклонение от регулярности свидетельствует о неодинаковом характере взаимодействия компонент в разных областях состава.

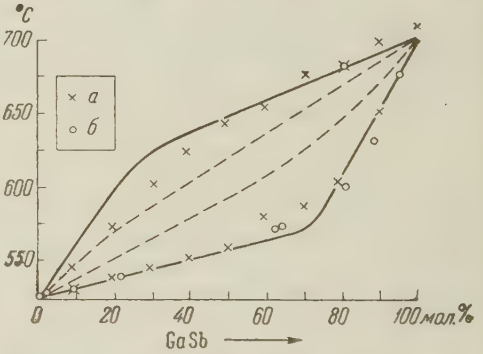


Рис. 2. Фазовая диаграмма квазибинарного разреза InSb — GaSb системы In — Ga — Sb. Сплошной линией изображена диаграмма, рассчитанная для $V = +3000$ кал/моль; пунктирная линия рассчитана для случая идеального раствора. Экспериментальные точки взяты из работы ([6]) (*а* — рентген, *б* — термический анализ)

Положительный знак энергии смешения и близкие к критическому значения $\tilde{V}$ (от 1,87 до 1,54 в интервале 798—976° К), по-видимому, указывают на тенденцию к объединению одноименных компонент сплава. Твердые растворы в системе InSb — GaSb, вероятно, более близки к расслоению, чем в системе Ge — Si. Однако и здесь малые скорости диффузии в твердой фазе приводят к тому, что экспериментального распада раствора не наблюдалось

даже при отжиге в течение нескольких месяцев при 450° С ([6]) (согласно принятому критерию (5) при $V = +3000$ кал/моль распад должен происходить при температурах ниже 470° С).

Параметр энергии смешения, численно определяемый при построении фазовых диаграмм, входит во все термодинамические функции ([7]). Таким образом, метод, использованный в настоящей работе, может оказаться полезным при вычислении ряда термодинамических величин для твердых растворов замещения.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность руководителям работы Б. Т. Коломийцу и В. М. Тучкевичу за ряд ценных советов, а также Н. А. Горюновой за обсуждение результатов.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
15 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. С. Каменецкая, Проблемы металловедения и физики металлов, 1949, стр. 113. [2] E. Conwell, Proc. I. R. E., **40**, 1327 (1952). [3] S. Weiting, Zs. f. Met., **43**, 158 (1950). [4] W. Shottky, M. Bever, Acta Met., **6**, 320 (1958). [5] H. Stöhr, W. Klemm, Zs. anorg. Chem., **241**, 305 (1939). [6] J. Wooley, B. Smith, Proc. Phys. Soc., **72**, 214 (1958). [7] E. Guggenheim, Mixtures, Oxford, 1952.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Н. Н. НЕРОНОВА и академик Н. В. БЕЛОВ

СИММЕТРИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Недавно было показано ([1]), что точечная (макро) симметрия ферромагнетиков описывается 31 группой Хееша—Шубникова из общего числа последних 90 (плюс-минус-группы, черно-белые ([2])). Как известно, сегнетоэлектрики являются аналогами ферромагнетиков в том смысле, что наиболее характерным элементом и того и другого состояния является основной вектор, но последний будет аксиальным в случае ферромагнетиков и обычным полярным для сегнетоэлектриков. Максимальная симметрия аксиального вектора $\frac{\infty}{m}\frac{2'}{m'}\frac{2'}{m'}$, а полярного $\frac{\infty}{m'}\frac{2'}{m}\frac{2'}{m}$. Цифры и буквы — это «интернациональные» обозначения осей и плоскостей симметрии; штрихом сверху,

Таблица 1

Кристаллографические системы	Группы симметрии	
	ферромагнитные	сегнетоэлектрические
Триклинная	1) 1, 2) $\bar{1}$	1) 1, 2) $\bar{1}'$,
Моноклинная*	3) 121, 4) 112′, 5) 1m1, 6) 11m', 7) 12/m1, 8) 112′/m'	3) 121, 4) 112′, 5) 1m'1, 6) 11m, 7) 12/m'1, 8) 112′/m
Ромбическая**	9) $m'm'$2, 10) 2′$m'm$, 11) 2′2′2, 12) $m'm'm$	9) mm2, 10) 2′mm', 11) 2′2′2 12) mmm'
Тетрагональная	13) 4, 14) 42′2′, 15) 4/m, 16) 4$m'm'$, 17) 4/$mm'm'$ 18) $\bar{4}$, 19) $\bar{4}$2′m',	13) 4, 14) 42′2′, 15) 4/m', 16) 4mm, 17) 4/$m'mm$, 18) $\bar{4}'$, 19) $\bar{4}'$2′m,
Гексагональная	20) 3, 21) 32′, 22) 3m', 23) $\bar{3}$, 24) $\bar{3}m'$, 25) 6, 26) 62′2′, 27) $\bar{6}$, 28) $\bar{6}m'$2′, 29) 6/m, 30) 6$m'm'$, 31) 6/$mm'm'$	20) 3, 21) 32′, 22) 3m, 23) $\bar{3}'$, 24) $\bar{3}'m$, 25) 6, 26) 62′2′, 27) $\bar{6}'$, 28) $\bar{6}'m$2′, 29) 6/m', 30) 6mm, 31) 6/$m'mm$

* В группах 3, 5, 7 магнитный и электрический векторы направлены вдоль особого направления (ось 2 или нормаль к m) кристалла; в группах 4, 6, 8 эти векторы нормальны к особому направлению.

** В группах 9 магнитный и электрический векторы (вдоль оси z) направлены по единственной 2-ной оси, в группах 10 они направлены перпендикулярно к ней.

в согласии с практикой кристаллографических журналов ([3,4]), обозначены черно-белые (цветные, плюс-минус) элементы симметрии.

31 кристаллографическая * подгруппа каждой из этих двух групп максимальной симметрии и дают искомые группы. В табл. 1 мы приводим парал-

* Исключающая оси порядка 5, 7 и выше.

лельно оба перечня в интернациональных обозначениях. В согласии с последними за направление основного вектора всюду выбрана ось z, кроме моноклинных групп, где по кристаллографической традиции за особое направление взята ось y. В ромбических символах, как обычно, ось z соответствует третьей позиции символа, в старших группах ось z на первом месте.

Заметим, что подобно тому как характерной особенностью сегнетоэлектрических групп является невозможность обычного центра симметрии $\bar{1}$, так для ферромагнитных групп противопоказан «цветной» центр симметрии $\bar{1}'$. В согласии с группами максимальной симметрии общими подгруппами двух перечней являются 10 чисто осевых групп (но не включающих инверсионных—зеркальных осей).

Более интересный перечень всех пространственных групп ферромагнитных и сегнетоэлектрических появится в ближайшем выпуске журнала «Кристаллография».

Поступило
21 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. А. Тавгер, Кристаллография, **3**, 339 (1958). [2] А. В. Шубников, Симметрия и антисимметрия конечных фигур, М., 1951. [3] Н. В. Белов, Н. Н. Неронова, Т. С. Смирнова, Тр. Инст. кристаллогр. АН СССР, в. 11, 33 (1955). [4] Н. В. Белов, Н. Н. Неронова, Т. С. Смирнова, Кристаллография, **2**, 315 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. В. АГЕЕВ, Ч. В. КОПЕЦКИЙ,
Е. М. САВИЦКИЙ и В. Ш. ШЕХТМАН

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЭЛЕМЕНТОВ VIIA ПОДГРУППЫ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Изучение элементов VII А подгруппы (Mn, Tc, Re) представляет большой интерес с точки зрения теории переходных металлов. Известно, что Mn является аномальным металлом в отношении характера сил связи между атомами, по своей кристаллической структуре и по ряду физических свойств. Структура его α- и β-модификаций характерна скорее для металлических соединений, чем для чистых металлов. Действительно, в ряде систем переходных металлов обнаруживаются соединения, обладающие структурой, изоморфной этим модификациям ([1,2]). Характерной особенностью рения является активное взаимодействие с элементами IVA, VA, VIA подгрупп с образованием в двойных системах σ- и χ-фаз ([3,4]). Марганец и рений являются аналогами в отношении образования химических соединений (окислов, кислот и т. п.), однако до настоящего времени не имеется работ, выясняющих, можно ли эту аналогию распространить и на взаимодействие этих элементов с металлами.

Таблица 1

Некоторые физические свойства элементов VII A подгруппы периодической системы Д. И. Менделеева

Элемент	Атомн. номер	Атомн. вес	Атомн. радиус	Т-ра. пл., °С	Т-ра кип., °С	Модификация	Тип.простр.решетки	Параметр, кХ	Удельн. эл. сопр. ом·см·10^{-6}
Марганец	25	54,93	1,30	1244	2150	α до 727°	Сложн. объемноцентр. куб. 58 ат. на ячейку	$a = 8,894$	150—260
						β от 727 до 1090°	Сложн. объемноцентр. куб. с 20 ат. на ячейку	$a = 6,300$	90
						γ от 1090 до 1130°	Гранецентриров. куб.	$a = 3,854$	40
						δ от 1130 до 1244°	Объемноцентриров. куб.	$a = 3,074$	—
Технеций	43	99	1,36	2700	—	—	Плотноупаков. гексагональн.	$a = 2,729$ $c = 4,379$ $c/a = 1,604$	—
Рений	75	186,31	1,37	3170	5870	—	Плотноупаков. гексагональн.	$a = 2,7553$ $c = 4,4493$ $c/a = 1,6143$	21,1

Данные табл. 1 показывают резкое различие в физических свойствах Mn и Re, в особенности по температурам плавления, электросопротивлению и парамагнитной восприимчивости, а также по кристаллохимическим характеристикам. Технеций, искусственно получаемый в ядерных реакторах радиоактивный элемент, изученный в настоящее время еще не достаточно, видимо, по своим свойствам ближе к рению, с которым он имеет одинаковую кристаллическую структуру. Tc и Re — сверхпроводники, Mn — нет.

(Продолжение табл. 1)

Элемент	Модификация	Темп. коэф. эл. сопр. $\times 10^{-4}$	Плотн., г/см³	Твердость, кГ/мм² при 20°	Теплоемкость кал/г · град	Коэф. лин. расшир. $\times 10^{-6}$ при 20°	Модуль упруг., кГ/мм²	Удельн. магн. восприим. $\times 10^{-6}$	Сжимаемость $\times 10^{-6}$, см²/кГ
Марганец	α	2—3	7,44	950—1000	0,114	22,3			
	β	12	7,29	990	0,155	24,9	20160	9,6	3,84
	γ	60	7,24	100—150	0,120	14,8			
Технеций		—	11,5	—	—	—	—	—	—
Рений		31,1	20,9—21,40	250	0,0322	12,45 (001) 4,67 (100)	47000	0,369	

Рассмотрение свойств Re и Mn, а также имеющихся сведений относительно взаимодействия этих металлов между собой ([5]) не позволяют, на первый взгляд, сделать заключение об аналогии, существующей между ними. Действительно, во всех системах типа Ti — Zr, Mo — W, Ni — Pt и т. п. переходных металлов, принадлежащих к одной и той же группе периодической системы Д. И. Менделеева, не образуется соединений помимо упорядоченных твердых растворов типа CuAu и Cu_3Au. В то же время в системе Re — Mn существует σ-фаза ([5]), что свидетельствует о более сильном химическом взаимодействии компонентов, ранее известном лишь для элементов разных групп. Более подробный анализ взаимодействия марганца и рения с переходными металлами позволяет обнаружить заметное сходство между этими элементами в отношении образования металлических фаз. На рис. 1 представлена зависимость величины размерного фактора P (по отношению к Mn и Re) от номера группы периодической системы для всех переходных металлов.

Расчет был проведен по формуле $P = \frac{R_{Me} - R_{VII}}{R_{VII}} \cdot 100\%$, где R_{Me}—радиус атома данного переходного металла, R_{VII}— радиус атома для Mn(Re). Величины атомных радиусов были взяты согласно ([6]).

На рис. 1 указаны те соединения, которые образуются в двойной системе Mn или Re с соответствующим переходным металлом. Как Mn, так и Re в двойных системах с элементами IVA и VA подгрупп, размерный фактор для которых больше +- 10%, образуют фазы Лавеса со структурой типа $MgZn_2$ и $MgNi_2$ ($ZrRe_2$, $ZrMn_2$, $TiMn_2$, $TaMn_2$, $NbMn_2$). Все эти соединения образуются из жидкого состояния и устойчивы до комнатных температур.

Следует отметить, что лишь в двух случаях наблюдается существование в одной системе фаз Лавеса и других соединений (Zr — Re и Ti — Mn), т. е. при благоприятном соотношении атомных радиусов компонентов фаза Лавеса является наиболее устойчивой и как бы подавляет образование других фаз. Сигма-фаза наблюдается в 14 двойных системах на основе Mn и Re, что показывает особую склонность элементов VII А подгруппы к образованию этого типа соединений. Величина размерного фактора для соответствующих двойных систем колеблется в широких пределах (см. рис. 1). Характерным является то, что Mn и Re образуют двойные соединения типа Лавес- или σ-фаз со всеми переходными металлами, стоящими слева от VII группы в периодической системе элементов Д. И. Менделеева * (·).

В работе ([4]) было указано, что Re образует γ-фазы (структурный тип α-Mn) в двойных системах с металлами IVA, VA, VIA подгрупп при условии, что $P > 0$. В случае Mn-бинарных систем структура, аналогичная γ-фазе, соответствует твердому раствору на основе α-Mn. Исходя из соображений,

* Исключение составляет система Mn — W — несмешиваемость в жидком и твердом состоянии. Re — Hf-система еще не изучена.

ысказанных в работе ([4]), можно предположить, что элементы с наиболее лагоприятной величиной размерного фактора (V, Mo, Re) должны обладать овышенной растворимостью в α-Mn. Другой характер носит взаимодейст-ие Re и Mn с элементами VIII группы. В двойных системах с этими эле-ентами, как правило, не образуется фаз со сложной кристаллической струк-

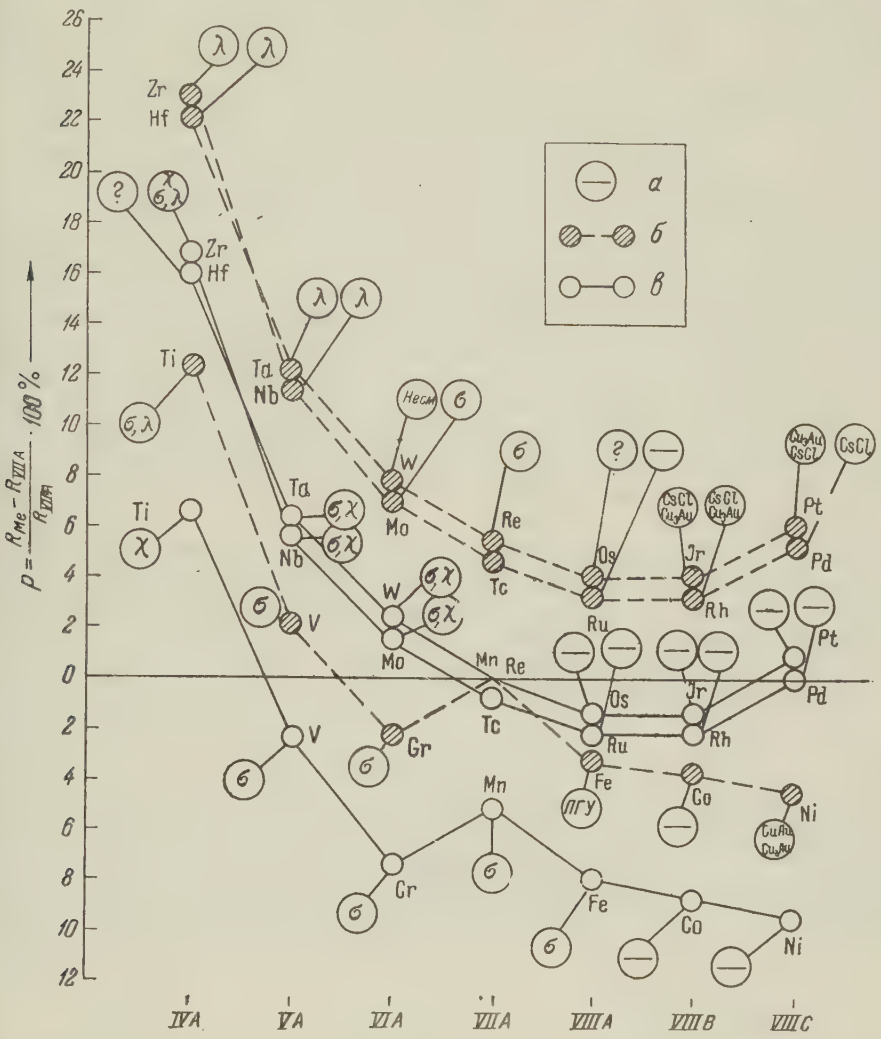


Рис. 1. Зависимость величины размерного фактора (*б* — по отношению к марганцу и *в* — к рению) от номера подгруппы периодической системы элементов Д.И. Менделеева для переходных металлов: *а* — в системе не образуется интерметаллических соединений; χ — в системе образуется χ-фаза; λ — в системе образуется фаза Лавеса; σ — в системе образуется σ-фаза; CsCl — в системе образуется фаза типа CsCl

гурой. Рений, например, дает соединения только с Fe, а с Co и Os образует даже непрерывный ряд твердых растворов. Марганец образует непрерывные ряды твердых растворов на основе гранецентрированной кубической решетки (γ-Mn) с элементами I большого периода (Fe, Co, Ni). В системе Fe — Mn известна также метастабильная фаза со структурой п. г. у. В системе Mn — Ni отмечены упорядоченные фазы со структурой типа CuAu и Cu3Au. В системах Mn — Rh, Mn — Ir, Mn — Pd, Mn — Pt вблизи эквиатомного состава существуют широкие области соединения со структурой типа CsCl. Кроме того, в системах Mn с Ir, Rh, Pt известны упорядоченные фазы со структурой типа Cu3Au. Тот факт, что именно с элементами VIII группы Re

и Mn могут образовывать непрерывные ряды твердых растворов или простые диаграммы эвтектического (перитектического) типа, показывает, что по своей природе оба эти элемента сближаются с металлами VIII группы периодической системы.

Все изложенное позволяет сделать заключение о глубокой аналогии, существующей между Mn и Re при образовании сплавов с переходными металлами. Об этом свидетельствует в первую очередь характер взаимодействия с элементами, стоящими справа и слева от VII группы в периодической системе: с металлами IVA, VA, VIA подгрупп — образование соединений; с металлами VIII группы — образование твердых растворов на основе простых структур или соединений с простой структурой. В бинарных системах с металлами титановой, ванадиевой и хромовой групп Mn и Re образуют одинаковые типы фаз. Оба рассматриваемые элемента особо склонны к образованию σ-фаз. Структура, соответствующая низкотемпературной модификации Mn, возникает в системах на основе Re как самостоятельное соединение. К сожалению, в настоящее время нельзя провести полную классификацию бинарных систем на основе элементов VIIA подгруппы, ввиду отсутствия работ по исследованию сплавов технеция. Можно лишь на основании рассмотренных выше соображений сделать предположение, что поведение Tc в сплавах должно быть подобно Re. В частности, согласно рис. 1 для Tc можно ожидать образования χ-фаз в сплавах с Ti, Nb, Ta; σ-фаз в сплавах с Cr, Mo и W и Лавес-фаз в сплавах с Zr и Hf. Чрезвычайный интерес представляет выяснение возможности образования σ-фаз в сплавах Tc — Mn и Tc — Re.

Относительно четкая классификация бинарных систем переходных металлов с Mn и Re, а также ограниченный набор фаз, наблюдаемых в этих системах, видимо, связаны с ключевой позицией VIIA подгруппы среди переходных металлов.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
12 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. S. Kasper, Acta metallurgica, 2, 3 (1954). [2] H. J. Goldschmidt, Metallurgia, 56, 333 (1957). [3] Е. М. Савицкий, Редкие металлы, М., 1959. [4] Н. В. Агеев, В. Ш. Шехтман, ДАН, 127, № 5 (1959). [5] Ч. В. Копецкий, В. Ш. Шехтман и др., ДАН, 125, № 1 (1959). [6] Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, М., 1954. [7] M. Hansen, Constitution of binary alloys, N. Y., Toronto, London, 1958.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ХИМИЯ

Н. В. АЛЕКСЕЕВ, член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ и А. М. ЕВСЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ In_2Bi и InBi

В системе In — Bi существуют два интерметаллических соединения: In_2Bi и InBi. Первое из них: In_2Bi кристаллизуется в гексагональной сингонии (структурный тип AlB_2, федоровская группа $C6/mmm$), а второе: InBi кристаллизуется в тетрагональной сингонии (структурный тип PbO, федоровская группа $P4/nmm$).

Представлялось интересным провести исследование структуры жидких сплавов в двух направлениях: 1) проследить изменение структуры расплава в связи с изменением структуры твердых сплавов, 2) выяснить влияние температуры на структуру интерметаллического соединения в жидком состоянии.

С этой целью изучалась структура $In_2Bi_{жидк}$ при 90, 110 и 200° С и структура $InBi_{жидк}$ при 110°. Методика электронографического исследования структуры была описана ранее [1].

На рис. 1 представлены полученные кривые нормированной интенсивности. Здесь можно отметить следующее: увеличение температуры приводит к смещению максимумов в сторону меньших значений S (так, положение первого максимума на кривой нормированной интенсивности для $In_2Bi_{жидк}$ изменяется от 2,17 ед. S при 90° до 2,09 ед. S при 200°; уменьшение остроты максимумов на кривых интенсивности (вместо третьего максимума на кривой нормированной интенсивности для In_2Bi появляется перегиб). При переходе от In_2Bi к InBi не наблюдается дополнительных максимумов, имеет место незначительное смещение положения максимумов в сторону меньших углов. На основании полученных кривых нормированной интенсивности были рассчитаны кривые радиального распределения (рис. 2). Положение отдельных максимумов на кривых радиального распределения дано в табл. 1.

Таблица 1

Т-ра, °С	Соединение	Положение максимума, r, Å			Площадь первого максимума	Координационные числа
		1	2	3		
90	In_2Bi	3,32	4,63	5,69	10,4	Bi—In 10,1 In—Bi 5,0
110	In_2Bi	3,35	4,70	5,73	9,35	Bi—In 9,1 In—Bi 4,6
200	In_2Bi	3,57	4,72	—	9,28	Bi—In 9,0 In—Bi 4,4
110	InBi	3,42	4,60	6,00	13,08	Bi—In 8,36 In—Bi 8,36

Сравнивая между собой кривые радиального распределения, полученные при разных температурах, можно проследить процесс размывания первой координационной сферы. С повышением температуры понижается интенсив-

ность (высота уменьшается с 18,39 при 90° до 14,50 при 200°) первого максимума, он становится более пологим и смещается в сторону больших значений r.

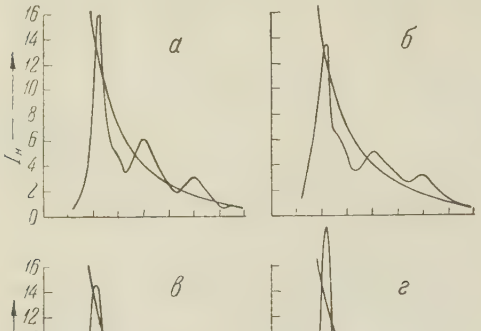


Рис. 1. Кривые нормированной интенсивности жидких In_2Bi ($а$ — при 90°, $б$ — при 110°, $в$ — при 200°), и InBi ($г$ — при 110°)

Если предположить, что каждый атом окружен в основном атомами другого сорта, т. е. ближняя координация в расплаве сохраняется подобной таковой в твердом сплаве, то координационное число может быть рассчитано по формуле:

$$n_{ij} = \frac{S_{макс}}{2c_i \cdot k_i \cdot k_j}. \qquad (1)$$

Результаты расчетов сведены в табл. 1.

В твердом In_2Bi каждый атом In окружен 6 атомами Bi, а каждый атом висмута — 12 атомами индия. Сравнивая эти данные с данными табл. 1, можно сказать, что наше предположение о характере ближайшего окружения в расплаве In_2Bi в основном оправдывается — координационные числа в жидкости близки к таковым в твердом состоянии. С ростом температуры изменение координационного числа происходит как за счет изменения плотности упаковки, так и за счет внедрения в координационную сферу атомов другого сорта. В табл. 1 приведены координационные числа для жидкого In_2Bi при высоких температурах, рассчитанные в предположении, что характер ближайшего окружения остался неизменным.

Но возможно сделать другое предположение — в расплаве имеется статистическое распределение разнородных атомов. При этом рассчитанное среднее координационное число равно 6,7; оно близко к координационным числам чистых индия и висмута, но очень мало́ по сравнению с координационным числом в твердом состоянии.

При переходе от In_2Bi к InBi координационные числа изменяются от 12 и 8 соответственно для висмута и индия до 8 и 8. Расчеты по формуле (1) показали, что в $InBi_{жидк}$ при 110° каждый атом индия окружен 8,3 атомами висмута, а каждый атом висмута — 8,3 атомами индия.

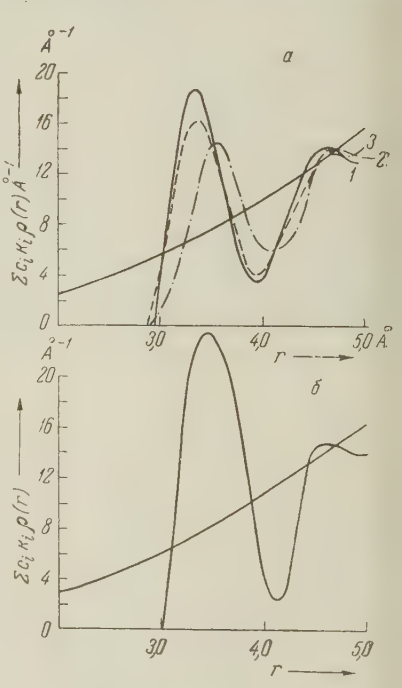


Рис. 2. Кривые радиального распределения атомов. $а$ — в In_2Bi (1 — 90°, 2 — 110°, 3 — 200°), $б$ — в InBi (110°)

На данном примере отчетливо видно, что между структурой расплавов и структурами соответствующих твердых фаз стехиометрических соединений имеется определенное соответствие.

Поступило
2 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. В. Алексеев, Я. И. Герасимов, ДАН, **121**, № 3, 488 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ХИМИЯ

Академик А. А. БАЛАНДИН, А. П. РУДЕНКО и Г. СТЕГНЕР

МЕХАНИЗМ УГЛЕОБРАЗОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ ДЕГИДРАТАЦИИ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА НА КАТАЛИЗАТОРЕ МЕДЬ — СИЛИКАГЕЛЬ

При всевозможных гетерогенно-каталитических реакциях органических соединений отмечается образование смолистых и углистых веществ, покрывающих поверхность катализаторов. Можно считать, что к настоящему времени уже утвердилось представление о процессах смоло- и углеобразования как о поликонденсации исходных органических веществ или некоторых продуктов их предварительного превращения ([1-9]). Сейчас уже мало кто придерживается старых представлений, заложенных еще Бертло ([10]), об угле как о «свободном углероде» и о его образовании в результате полного распада органического вещества на элементы.

Проведенные нами работы по изучению смоло- и углеобразования при разложении этилового спирта и углеводородов на катализаторах ([11]) показали, что имеется несколько механизмов углеобразования, в зависимости от температурных условий и характера первоначальных простейших химических превращений, которые претерпевают исходные вещества. Так, для этилового спирта при 200—600° наблюдался низкотемпературный механизм углеобразования, представляющий собой поликонденсацию ацетальдегида. При 750—950° наблюдался высокотемпературный механизм углеобразования, представляющий поликонденсацию простейших парафиновых и ароматических углеводородов, являющихся продуктами разложения спирта, а также непосредственную поликонденсацию исходного спирта.

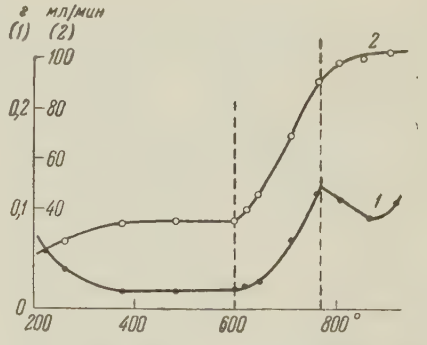


Рис. 1. Изменение скорости углеобразования (*1*) и скорости выделения газообразных продуктов разложения изопропилового спирта (*2*) с ростом температуры. (Время контакта 6 сек.)

Исследования смоло- и углеобразования при разложении изопропилового спирта на катализаторе медь — силикагель в температурном интервале 200—950°, проведенные в данной работе, показали, что аналогично этиловому спирту имеются несколько механизмов углеобразования (рис. 1): низкотемпературный при 200—600° (поликонденсация ацетона) и высокотемпературный при 775—950° (дегидроконденсация насыщенных и ароматических углеводородов, получающихся при разложении спирта, и поликонденсация самого исходного спирта),— но в отличие от этилового спирта имеется еще третий «промежуточный» механизм углеобразования при 600—775°, представляющий собой поликонденсацию пропилена, предварительно получающегося при дегидратации спирта. В работе основное внимание мы уделяли рассмотрению особенностей промежуточного механизма углеобразования в условиях дегидратации изопропилового спирта.

Работа проводилась при атмосферном давлении в проточной системе для гетерогенно-каталитических исследований с вставным реактором из квар-

цевого стекла, позволявшим учитывать образующееся углистое вещество весовым путем ([12]). Методика работы аналогична ранее примененной ([6]). Для каждого опыта бралась свежая порция катализатора в количестве 4 мл. Катализатор содержал 0,0002 моля меди в 1 г и готовился пропитыванием силикагеля КСМ раствором нитрата меди с последующим высушиванием, прокаливанием и восстановлением в сфере реакции. Продолжительность каждого опыта 1 час. Исходный изопропиловый спирт имел константы: т. кип. 82° (758 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,3774; d_4^{20} 0,7856. Скорость выделения газообразных продуктов регистрировалась автоматическим газометром УГСП с приведением к НТД. Жидкие, смолообразные и газообразные продукты разложения спирта собирались и анализировались. Анализы газов производились на газоанализаторе ВТИ и на аппарате для газовой хроматографии. Спектры поглощения смол в у.-ф. свете снимались на спектрофотометре СФ-4.

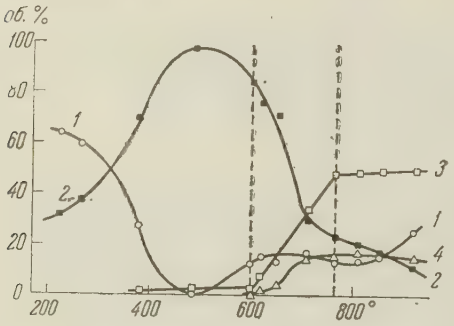


Рис. 2. Изменение состава газообразных продуктов разложения изопропилового спирта при разных температурах. (Время контакта 6 сек.). Компоненты газа: *1* — водород, *2* — олефины, *3* — предельные углеводороды, *4* — окись углерода

Если сопоставить изменения скоростей углеобразования и скоростей выделения газообразных продуктов (рис. 1) с изменениями состава газообразных продуктов разложения (рис. 2 и 3), происходящими с ростом температуры, то можно видеть, что существует параллелизм между ростом скорости углеобразования по промежуточному механизму, ростом скорости выделения газообразных продуктов разложения и ростом скорости образования метана. Резкий рост всех этих величин начинается при 600°, когда вступает в силу промежуточный механизм углеобразования, и прекращается при 775°, когда промежуточный механизм начинает сменяться высокотемпературным. Концентрация метана в газах ниже 600° близка к нулю, около 775° она достигает 50% и при дальнейшем повышении температуры, когда имеет место высокотемпературный механизм, остается на этом уровне. Концентрация водорода в течение всего температурного интервала промежуточного и высокотемпературного механизма углеобразования (600—950°) остается практически постоянной (15—18%).

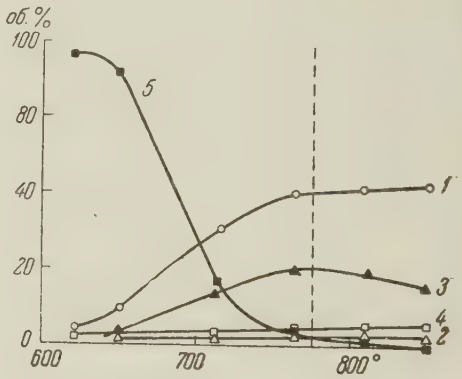
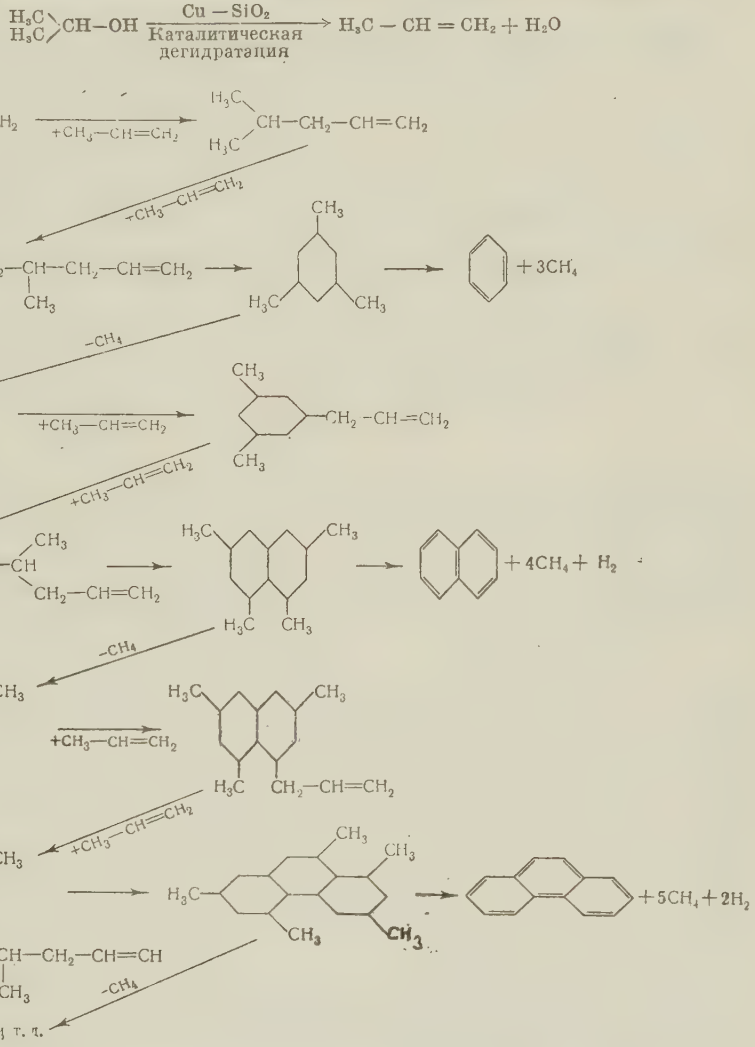


Рис. 3. Состав углеводородной части газообразных продуктов разложения изопропилового спирта в области промежуточного и высокотемпературного механизма. (Время контакта 6 сек.) Компоненты газа: *1* — метан, *2* — этан, *3* — этилен, *4* — пропан, *5* — пропилен

Аналогичные результаты получились при исследовании влияния времени контакта на скорость образования и состав продуктов разложения изопропилового спирта при 730° (рис. 4). С увеличением времени контакта скорость углеобразования увеличивается в интервале значений времени контакта 3—12 сек. и достигает некоторого постоянного значения при большем времени контакта. Точно такие же изменения претерпевает и скорость образования метана: ее ход во всем подобен ходу скорости углеобразования. Совершенно отличные изменения наблюдаются для скорости образования других продуктов, причем скорость образования водо-

рода при всех значениях времени контакта остается практически посто-
янной.

Таким образом, существует прямая связь между скоростями образова-
ния углистого вещества и метана и нет такой связи между скоростью
углеобразования и скоростью выделения водорода. Указанные здесь осо-
бенности поликонденсации пропилена: отщепление метана, пропорциональ-
ное расходу пропилена, и несущественная роль дегидрогенизации — по-
зволяют представить промежуточный механизм углеобразования в условиях
дегидратации изопропилового спирта при 600—775° в виде схемы:



Аналогичным образом схема может быть продолжена вплоть до построения ядер пирена, коронена и сложных карбоидов.

Согласно этой схеме в процессе поликонденсации пропилена в уголь можно отметить чередование следующих трех элементарных стадий: конденсации с исходным пропиленом, циклизации, деметанирования. Процесс может сопровождаться побочными реакциями исчерпывающего деметанирования триметилциклогексана, приводящего к бензолу, и исчерпывающего деметанирования и дегидрогенизации других гидроароматических углеводородов, приводящих к нафталину, фенантрену и другим многоядерным ароматическим углеводородам. В составе смолообразных продуктов поликонденсации действительно были обнаружены по спектрам в у.-ф.-свете наф-

талин, дифенил, фенантрен, антрацен, трифенилен, перилен, коронен, дибензпирены и пр. Нафталин, дифенил и фенантрен были выделены также в чистом виде дробной кристаллизацией и идентифицированы по температурам плавления.

Приведенная общая схема поликонденсации пропилена может иметь несколько вариантов при реальном ее осуществлении. Например, побочные реакции, приводящие к ароматическим соединениям, могут протекать в различной степени по сравнению с основным направлением. В зависимости от этого высококонденсированные смоло- и углеобразные углеводороды-карбоиды, к которым логически приводит развитие схемы, могут быть, в крайних случаях, либо ароматическими, либо гидроароматическими системами, а в промежуточных случаях могут представлять смеси тех и других. Это подтверждается результатами анализов (в %) обугленных катализаторов. 1-часовой опыт при 765°: С 1,89; 2,08; Н 0,16; 0,34; состав $(C_{17}H_{25})_x$; 6-часовый опыт при 730°: С 4,21; 4,29; Н 0,11; 0,18; состав $(C_5H_2)_x$. В первом случае состав углистого вещества отвечает 12—15 ядерным метилированным гидроароматическим системам, получающимся после 12—15 циклов поликонденсации, согласно левой части схемы; во втором случае — 12—15 ядерным ароматическим системам, согласно правой части схемы.

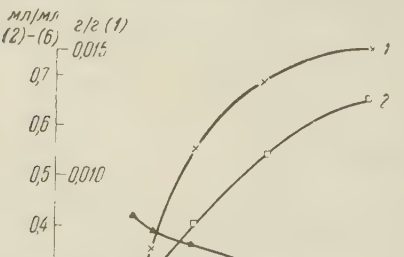


Рис. 4. Изменение состава продуктов разложения изопропилового спирта и скоростей их выделения в зависимости от времени контакта в области промежуточного механизма углеобразования при 730°. Продукты разложения: *1* — углистое вещество, *2* — метан, *3* — пропилен, *4* — водород, *5* — этилен, *6* — окись углерода

Возможны и другие вариации схемы, выражающиеся в различной очередности деметанизации метильных групп промежуточных гидроароматических углеводородов, в изменении порядка чередования стадий в циклах поликонденсации и пр., что также способно сказаться на структуре продуктов поликонденсации. Именно благодаря существованию подобных вариаций схемы процесса в действительности в составе смол нами были найдены наряду с нафталином и фенантреном также антрацен, дифенил, трифенилен и другие продукты, которые могут получаться только при указанных вариациях приведенной схемы. Однако во всех вариантах протекания процесса имеют место одни и те же элементарные реакции: конденсация с пропиленом, циклизация и деметанирование, составляющие отдельные стадии в каждом из многократно повторяющихся циклов поликонденсации.

Очевидно, точно таким же будет механизм «промежуточного» углеобразования и в случае *н*-пропилового спирта.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] B. T. Brooks, Ind. and Eng. Chem., **18**, 521 (1926). [2] А. А. Саханов, М. Д. Тиличеев, Крекинг в жидкой фазе, М.— Л., 1928, стр. 142. [3] М. Д. Тиличеев, В. К. Щиткова, Нефт. хоз., № 1, 51 (1937). [4] М. С. Немцов, Деструктивная гидрогенизация топлив, Сборн., М.— Л., 1934. [5] J. C. Dart, R. T. Savage, C. G. Kirbride, Chem. Eng. Progr., **45**, 102 (1949). [6] А. П. Руденко, Дегидрогенизационная конденсация ароматических углеводородов, Канд. диссертация, М., 1953. [7] И. Я. Тюряев, А. Н. Бушин и др., ЖФХ, **31**, 93 (1957). [8] Е. А. Андреев, Б. В. Клименок и др., ДАН, **96**, 781 (1954). [9] А. Ф. Платэ, Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов, Изд. АН СССР, 1948, стр. 157. [10] M. Berthelot, Ann. Chim. Phys., **4**, 451 (1866); **12**, 143 (1867). [11] А. П. Руденко, А. А. Баландин. К вопросу о механизме углеобразования на поверхности катализаторов, VIII Менделеевский съезд по общей и прикл. хим., Реф. докл. и сообщ., № 4. Секция физ. хим., Изд. АН СССР, 1958, стр. 210. [12] А. П. Руденко, Т. А. Словохотова, Зав. лаб., **21**, 121 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ХИМИЯ

Н. П. ГРЕЧКИН и Г. С. БОБЧЕНКО

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭТИЛЕНИМИНА

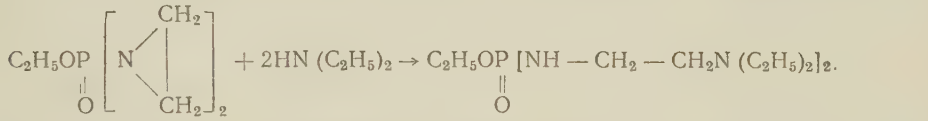
ДИЭТИЛЕНАМИДЫ КИСЛОТ ФОСФОРА

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 6 VII 1959)

Впервые соединение такого рода было получено Г. Бестианом, который описал синтез диэтиленамида этилфосфорной кислоты ([1]).

В настоящем сообщении описывается синтез ряда этиленамидов различных кислот фосфора (фосфорной, фосфористой, тиофосфорной и этилтиофосфорной).

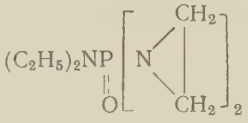
Свойства полученных диэтиленамидов сходны со свойствами описанных нами ранее ([2,3,4]) моноэтиленамидов кислот фосфора. Так, например, диэтиламин размыкает этиленииминовые кольца с образованием соответствующих фосфорорганических производных этилендиамина

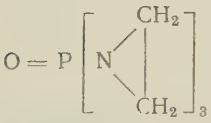


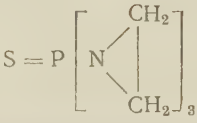
Диэтиленамиды кислот фосфора являются потенциальными цитостатическими (противоопухолевыми) агентами, и с этой точки зрения они должны быть всесторонне изучены.

Ди- и триэтиленамиды кислот фосфора, исследованные в этом направлении ранее, обладают цитостатическими свойствами ([5-8]).

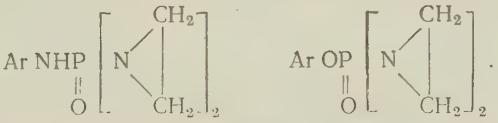
Соединения эти таковы:

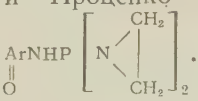






Сравнительно недавно опубликована работа Кропачевой и Паршиной ([9]), которые синтезировали ряд этиленамидов фосфорной кислоты общего вида:



Предварительные данные о биологических свойствах полученных ими соединений были опубликованы в 1956 г. ([10]). Еще раньше опубликовали статью ([11]) Корнев и Проценко — о синтезе диэтиленамидов фосфорной кислоты вида:  .

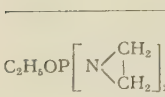
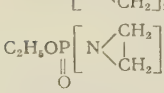
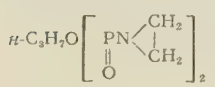
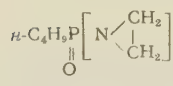
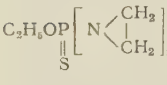
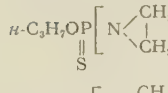
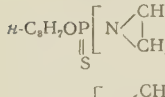
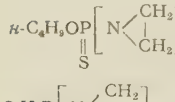
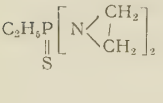
На эту работу, а равно и на две наших ([2,3]) Кропачева и Паршина не ссылаются.

В литературе имеется также несколько патентов, которые содержат указания на терапевтическую значимость фосфорорганических производных этиленимина ([12]).

Формулы и константы полученных нами веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Диэтиленамиды кислот фосфора

Формула соединения	Т-ра кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	*MR*		P, %		Выход, % от теории
				найд.	вычисл.	найд.	вычисл.	
	76—77/11	1,0444	1,4810	43,59	43,03	19,27 19,59	19,37	70
	91—92,5/2	1,1688	1,4712	42,16	41,91	17,60 17,99	17,62	70
	103,5— 104/1,0	1,1263	1,4681	46,90	46,53	16,06 16,16	16,31	60
	105—106/0,5	1,1008	1,4676	51,38	51,15	15,05 15,17	15,20	80
	90—91/0,2	1,1663	1,5198	49,25	49,40	16,14 16,37	16,14	80
	103,5— 104,5/0,4	1,1300	1,5129	54,41	54,02	15,22 14,94	15,05	80
	79—80/0,1	1,1237	1,5098	54,81	54,02	15,12 15,24	15,05	68
	113,5— 114,5/0,2	1,1066	1,5087	59,32	58,64	13,94 14,24	14,09	74
	89/0,5	1,1267	1,5402	49,04	48,27	17,57	17,62	55

Экспериментальная часть

Все описанные в этом сообщении диэтиленамиды кислот фосфора получены по методике, принятой для синтеза таких же моноамидов ([1,2]).

Присоединение диэтиламина к диэтиленамиду этилфосфорной кислоты: 10 г этиленамида нагревались с избытком (25 г) диэтиламина в запаянной трубке при 80—90° в течение 16 час. После удаления избытка диэтиламина и двукратной разгонки получено 10,3 г (выход 67,5% теории), вещество с т. пл. 168/1,3; n_D^{20} 1,4655; d_4^{20} 0,9895. *MR* найдено 90,07 (вычислено 90,10).

Найдено %: P 9,90
$C_{14}H_{35}N_4O_2P$. Вычислено %: P 9,63

Присоединение диэтиламина к диэтиленамиду *н*-бутилфосфорной кислоты. Методика аналогична

предыдущей. Получено 15 г (выход 73% от теории) с т. кип. 176°/1,0; n_{20}^{D} 1,4695; d_4^{20} 0,9761. *MR* найдено 99,97 (вычислено 100,37).

Найдено %: C 54,70; 54,64; H 11,37; 11,39; P 8,82; 8,84
$C_6H_{39}N_4O_2P$. Вычислено %: C 54,86; H 11,23; P 8,87

Химический институт
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
3 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Bestian, Lieb. Ann., **566**, 210 (1950). [2] Н. П. Гречкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, № 5, 538. [3] Н. П. Гречкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, № 9, 1053. [4] Н. П. Гречкин, Тр. 1-й конфер. по химии и применению фосфорорганич. соединений, Изд. АН СССР, 1957, стр. 243. [5] T. Wagner-Jauregg, J. J. O'Neil, W. H. Summerson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5202 (1951). [6] M. P. Sykes, D. A. Karnofsky et al., Cancer, **6**, 142 (1953). [7] S. Farber, R. Appleton et al., Cancer, **6**, 1135 (1953). [8] H. Shay, Ch. Zarafonetis et al., A. M. A. Arch. Internal. Med., **92**, 628 (1953). [9] А. А. Кропачева, В. А. Паршина, ЖОХ, **29**, 556 (1959). [10] В. А. Чернов, С. И. Сергиевская, А. А. Кропачева, Фармакол. и токсикол., № 4, 30 (1956). [11] К. А. Корнев, Л. Д. Проценко, Укр. хим. журн., **22**, 782 (1956). [12] Ам. пат. 2654758; 2606901; 2606900; 2520619; Англ. пат. 783728.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

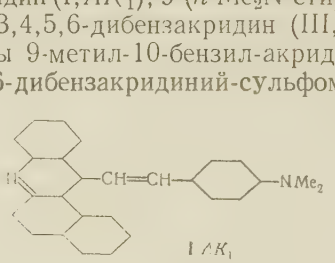
ХИМИЯ

В. А. ИЗМАЙЛЬСКИЙ и Н. А. КИТРОССКИЙ

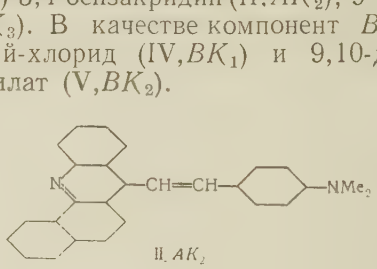
СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗАКРИДИНА И ДИБЕНЗАКРИДИНА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 8 VII 1959)

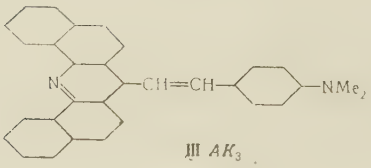
Изучение молекулярных комплексов типа $[BK + AK]$ * или $[BK \frown AK]$ ** из хинолиновых ([1], [2]) и акридиновых ([3], [4]) компонент привело к выводу, что способность к комплексообразованию и устойчивость комплексов связаны с протяженностью и площадью π-электронной системы плоской молекулы. С целью проверки этого вывода были изучены молекулярные комплексы из компонент — бензологов акридина: 9-(*n*-Me_2N-стирил)-1,2-бензакридин (I, AK_1); 9-(*n*-Me_2N-стирил)-3,4-бензакридин (II, AK_2); 9-(*n*-Me_2N-стирил)-3,4,5,6-дибензакридин (III, AK_3). В качестве компонент BK были испытаны 9-метил-10-бензил-акридиний-хлорид (IV, BK_1) и 9,10-диметил-3, 4, 5, 6-дибензакридиний-сульфометилат (V, BK_2).



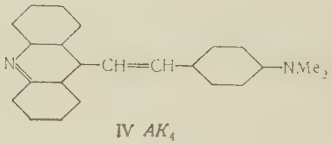
I AK_1



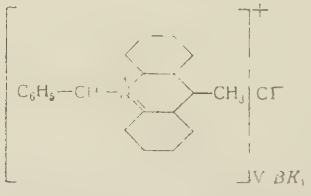
II AK_2



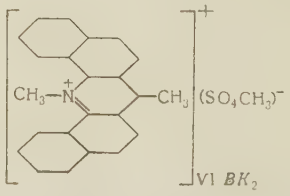
III AK_3



IV AK_4



V BK_1



VI BK_2

С целью устранения возможности алкоголиза ([4], [5]) акридиниевой соли с образованием HX ([4]), с последующим присоединением HX к донорной компоненте типа AK_1, AK_2 и т. д., в качестве растворителя был применен 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), соответственно очищенный. Он имеет преимущество перед $CHCl_3$.

По сравнению с 9-(*n*-Me_2N-стирил)-акридином (IV, AK_4) ($\lambda_{макс}$ 434 мμ ([3], [4]) для компонент соединений (I), (II), (III) мы наблюдали гипсохромный

* BK — сложная электронофильная компонента, построенная из электронофильного хромофорного компонента B ($C = N^+$) и K — π-электронной системы гетероцикла. AK — сложная электронодонорная компонента, построенная соответственно из электронодонорного хромофора $A = NMe_2$ ($Me = CH_3$) ([1]).

** Дуга ⌢ символ сопряжения, обозначает частичную π-связь, в данном случае экзо-р-связь ([1], [5]).

Таблица 1

Сопоставление спектров поглощения компонент типа AK и типа BK со спектрами молекулярных комплексов типа $[AK \frown BK]$ и соответствующих красителей $A-K-B$

№ № п. п.	Строение и соотношение компонент	Растворитель	C, моль/л	Полосы поглощения красителя и комплекса		Полосы поглощения компонент	
				$\lambda_{макс}$, мμ	$\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{макс}$, мμ	$\varepsilon_{макс}$
1	AK_1 (I)	C_2H_5OH	$1\cdot10^{-3}$			389	12070
2	AK_2 (II)	$CHCl_3$	$1\cdot10^{-2}$			416	17720
3	AK_3 (III)	CH_2ClCH_2Cl	$1\cdot10^{-3}$			401	25360
4	$[I\ AK_1+I\ BK_1]$	C_2H_5OH	$1\cdot10^{-3}$	557	8840	389	24635
5	$[I\ AK_1+I\ BK_1]$	C_2H_5OH	$1\cdot10^{-5}$	Нет	0	390	15480
6	$[I\ AK_1+I\ BK_1]$	$CHCl_3$	$1\cdot10^{-2}$	535	8770	388	19470
7	$[I\ AK_1+I\ BK_1]$	$CHCl_3$	$1\cdot10^{-5}$	514	4490	390	20575
8	$[I\ AK_1+I\ BK_1]$	CH_2ClCH_2Cl	$5\cdot10^{-6}$	542	5835	387	17600
9	$[I\ AK_2+I\ BK_1]$	CH_2ClCH_2Cl	$2{,}5\cdot10^{-6}$	568—570	4000	386	16800
10	$[I\ AK_2+I\ BK_1]$	$CHCl_3$	$1\cdot10^{-4}$	555	3990	386	25270
11	$[I\ AK_3+I\ BK_2]$	CH_2ClCH_2Cl	$5\cdot10^{-5}$	628	96	397	21600
12	$A-K-B$ IXa	0,006 N HCl в C_2H_5OH	$0{,}25\cdot10^{-3}$	558	11650	404	14110
13	$A-K-B$ IXб	CH_2ClCH_2Cl	$1\cdot10^{-3}$	561	5840	415	12360
14	$A-K-B$ Xa	0,006 N HCl в C_2H_5OH	$0{,}5\cdot10^{-4}$	574	11410	389	4745
15	$A-K-B$ Xб	CH_2ClCH_2Cl	$1\cdot10^{-3}$	599	9910	420	13760
16	$A-K-B$ XI	0,001 N HCl в $CHCl_3$	$1\cdot10^{-3}$	605	12	400	20360
17	BK_1 (V)	CH_2ClCH_2Cl	$1\cdot10^{-3}$			403	6300
18	BK_2 (VI)	CH_2ClCH_2Cl	$1\cdot10^{-3}$			427	2140

эффект: $\Delta\lambda = -45$, -18 и -33 мμ (табл. 1, №№ 1, 2, 3). Гипсохромный эффект вызван рассеиванием эффекта сопряжения ($AK_3 > AK_2$) в результате аннелирования одного или двух добавочных ядер. В случае же (I) имеет место еще нарушение копланарности.

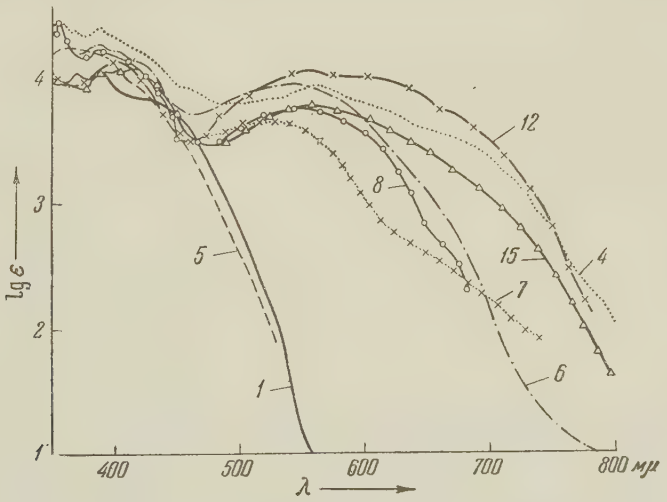


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов 9-(*n*-Me_2N-стирил)-1,2-бензакридина (AK_1) с 9-метил-10-бензилакридиний-хлоридом (BK_1). Номера кривых соответствуют номерам растворов в табл. 1

При изучении спектра молекулярного комплекса $[AK_1 \frown BK_1]$ (табл. 1, №№ 4—8, 9, 10) сделано очень интересное наблюдение: при $C = 1\cdot10^{-5}$ мол/л

в спирте комплекс не образуется. В $CHCl_3$ при $C = 10^{-5}$ мол/л он образуется в значительной степени: $\varepsilon = 4490$ ($\lambda_{макс}$ 514). В ДХЭ комплексы еще более устойчивы: $[AK_1 \frown BK_1]$ даже при $5 \cdot 10^{-6}$ мол/л $\varepsilon = 5835$ ($\lambda_{макс}$ 542 мμ), а для $[AK_2 \frown BK_1]$ при $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ мол/л $\varepsilon = 4000$ ($\lambda_{макс}$ 568—

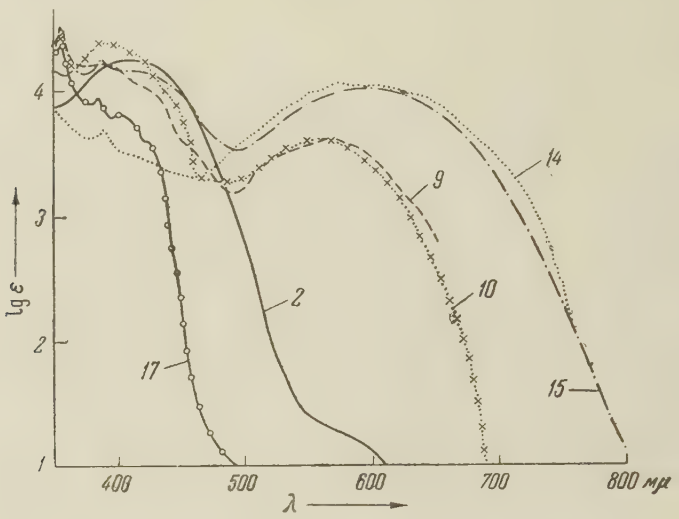


Рис. 2. Спектры поглощения комплексов 9-(*n*-Me_2N-стирил)-3,4-бензакридина (AK_2) с 9-метил-10- бензилакридиний-хлоридом (BK_1). Номера кривых соответствуют номерам растворов в табл. 1

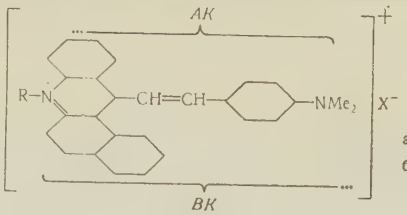
570 мμ) (табл. 1, №№ 8, 9). Отметим, что комплекс из AK_4 при $C = 2 \cdot 10^{-5}$ почти отсутствовал ($\varepsilon = 75$) ([4]). Для $[AK_3 \frown BK_2]$ (табл. 1, № 11; рис. 3) наблюдался неожиданно большой батохромный эффект: при $C = 5 \cdot 10^{-5}$ мол/л $\lambda_{макс}$ 628 мμ, но малая устойчивость комплекса ($\varepsilon = 96$).

Рис. 3. Спектры поглощения комплексов 9-(*n*-Me_2N-стирил)-3,4,5,6-дибензакридина (AK_3) с 9,10-диметил-3,4,5,6,-дибензакридиний-сульфометилатом (BK_2). Номера кривых соответствуют номерам растворов в табл. 1

Существование молекулярных комплексов из AK_1 и AK_2 с BK_1 в ДХЭ даже при $C = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ мол/л подтверждает наши предположения о значении площади π-системы для прочности комплекса. В обоих случаях $\lambda_{макс}$ 542 и 568 мμ оказался смещенным гипсохромно по сравнению с комплексами из AK_4 ([3, 4]) и здесь это объясняется эффектом рассеивания, а в случае AK_1 — и стерическими влияниями. Особый теоретический интерес представляет тот факт, что максимумы спектров поглощения растворов молекулярных комплексов $[AK_1 + BK_1]$, $[AK_2 + BK_2]$, $[AK_3 + BK_2]$ (табл. 1, №№ 4, 5, 8, 9, 11) расположены в области поглощения соответствующих гемицианинов (IX), (X), (XI) (табл. 1, №№ 12—16; рис. 1—3).

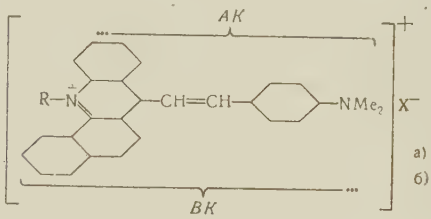
Это подтверждает ранее сделанный вывод, что $\lambda_{макс}$ для растворов комплекса типа $[AK \frown BK]$ может лежать весьма близко к $\lambda_{макс}$ красителя

с конъюгированной системой *AKB*, содержащей сходно построенные системы *AK* и *BK* в наложенном друг на друга положении ([2-5]). Весьма важно, что в описанных опытах с применением ДХЭ возможность алкоголиза полностью исключена. Этим доказано, что причиной возникновения окраски является именно образование молекулярного комплекса. Новым подтверждением этого же является наблюдение, что если окрашенный раствор разбавить спиртом почти до полного исчезновения окраски комплекса и затем охладить до —50° и —100°, то соответствующая окраска комплекса (фиолетово-красная или синяя) снова появляется со значительным возрастанием ε в области $\lambda_{макс}$ ([5]).



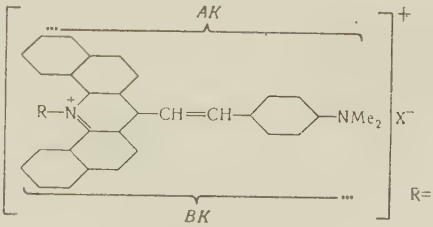
а) R=H; X=Cl
б) R=C_2H_5; X=ClO_4

IX *A-K-B*



а) R=H; X=Cl
б) R=C_2H_5; X=ClO_4

X *A-K-B*



R=H; X=Cl

XI *A-K-B*

Чем глубже окраска, тем больше величина ε. Соединения I, II, III, VI были получены по ([8]).

10-Этил-9-метил-1,2-бензакридиний-йодид (VII) — мелкие оранжевые кристаллы из спирта, т. пл. 286—287° (в запаянном капилляре, разлагается).

Найдено %: J 32,12; 32,10. $C_{20}H_{18}NJ$. Вычислено %: J 31,78

10-Этил-9-метил-3,4-бензакридиний-йодид (VIII) — тонкие шелковистые оранжевые иголочки из спирта, т. пл. 290—292° (в запаянном капилляре, разлагается).

Найдено %: N 3,97; 3,88. $C_{20}H_{18}NJ$. Вычислено %: N 3,50

10-Этил-9-(*n*-диметиламиностирил)-1,2-бензакридиний-перхлорат (IXб) получен из (VII). Темно-зеленые микрокристаллы, т. пл. 206—208 (разл.).

10-Этил-9-(*n*-диметиламиностирил)-3,4-бензакридиний-перхлорат (Xб) получен из (VIII). Темно-синие микрокристаллы, т. пл. 226—227° (разл.). Полностью очистить (IXб) и (Xб) не удалось.

Найдено %: Cl (IX б) 7,79; (X б) 7,90. $C_{29}H_{27}N_2ClO_4$. Вычислено %: Cl 7,05

Московский педагогический институт
им. В. П. Потемкина

Поступило
7 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Измаильский, Тр. 8 Совещ. по анилинокрасочной химии и технике в 1947 г., Изд. АН СССР, 1950. [2] В. А. Измаильский, П. А. Солодков, ДАН, **60**, № 4, 587 (1948); **75**, № 3, 391 (1950); **91**, № 5, 1119 (1953). [3] С. В. Дмитриенко, ЖОХ, **29**, 1842 (1959); 8 Менд. съезд, Реф. докл., № 2, секц. орг. хим. и технол., 1959, стр. 290. [4] Л. Д. Вишневский, ДАН, **121**, № 1, 111 (1958) *; 8 Менд. съезд, Реф. докл., № 2, секц. орг. хим. и технол., 1959, стр. 287. [5] В. А. Измаильский, П. А. Солодков, Н. А. Китросский, 8 Менд. съезд, Реф. докл. № 2, секц. орг. хим. и технол., 1959, стр. 284. [6] В. А. Измаильский, ДАН, **29**, № 2, 101, 104 (1940); Хим. наука и пром., **3**, № 2, 242 (1958). [7] В. А. Измаильский, А. Н. Гусева, ЖОХ, **24**, 1402 (1954); В. А. Измаильский, А. Н. Гусева, Е. С. Соловьева, ЖОХ, **26**, 1766 (1956). [8] А. Е. Порай-Кошиц, Г. С. Тер-Саркисян, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, № 5, 601; **1951**, № 6, 771.

* В работе ([4]) на стр. 113 вместо мол/л ошибочно напечатано ммол/л.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ХИМИЯ

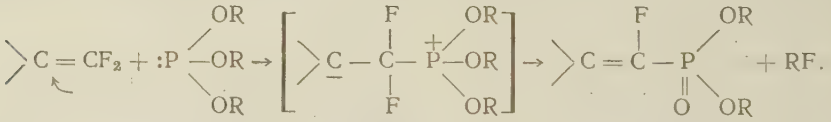
Академик И. Л. КНУНЯНЦ, Е. Я. ПЕРВОВА и В. В. ТЮЛЕНЕВА

ЭФИРЫ ПЕРФТОРАЛКЕНИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

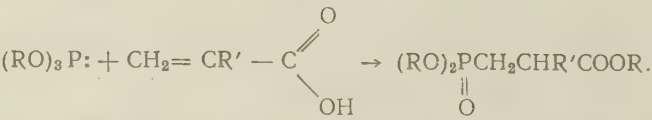
В 1948 г. Г. Х. Камаем была сделана попытка ввести в реакцию с эфиром фенилфосфинистой кислоты тетрахлорэтилен и тетрахлорэтан, но индивидуальных продуктов получено не было (1). Реакции перфторолефинов с диалкилфосфитами были осуществлены лишь в радикальных условиях, в результате чего была получена смесь теломерных фторированных алкилфосфиновых эфиров типа $H(CF_2CF_2)_nPO(OR)_2$, где $n = 1 \div 7$ (2).

$$n\ CF_2 = CF_2 + HPC(OR)_2 \rightarrow H(CF_2CF_2)_n\,PO(OR)_2.$$

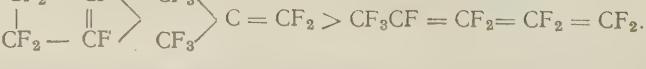
Ионное присоединение нейтральной молекулы триалкилфосфитов к перфторолефинам не было известно. Как оказалось, триалкилфосфиты сравнительно легко реагируют с ф-олефинами с образованием эфиров перфторалкенилфосфиновых кислот. Начальной стадией этой новой реакции является атака нуклеофильным фосфитом положительно поляризованного конечного атома углерода, несущего два атома фтора, с последующим элиминированием фтористого алкила из промежуточно образующегося биполярного иона



Получены диэтиловые эфиры перфторвинил-, перфторпропенил-, перфторизобутенил- и перфторциклобутенилфосфиновых кислот. Подобного рода реакция имеет место при взаимодействии триалкилфосфитов с акриловыми системами (3)



Активность перфторолефинов в реакции с триэтилфосфитом падает в ряду



При взаимодействии перфторизобутилена и перфторпропилена с триэтилфосфитом, кроме этиловых эфиров перфторалкенилфосфиновых кислот, образуется небольшое количество веществ с более низкой температурой кипения. В случае тетрафторэтилена, где поляризация двойной связи отсутствует, главным продуктом реакции является диэтиловый эфир этилфосфиновой кислоты, образующейся в результате изомеризации триэтилфосфита под действием C_2H_5F

$$P(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{C_2H_5F} C_2H_5P(O)(OC_2H_5)_2.$$

Только в присутствии третичного основания (каталитических количеств) снижающего скорость изомеризации триэтилфосфита в диэтиловый эфир этилфосфиновой кислоты, удалось выделить с 10—15% выходом диэтиловый эфир перфторвинилфосфиновой кислоты.

Типовой эксперимент

В автоклав на 250 мл загружали 0,1 моля триэтилфосфита и 0,3—0,4 моля ф-олефина. В табл. 1 приведены температура и время реакции.

Таблица 1

Олефин	ф-циклобутилен	ф-изобутилен	ф-пропилен	ф-этилен
t, °С	0—5	90—100	130—140	160—170 (в присутствии NR_3)
Время, час.	10	8	8	8

По окончании реакции спускали избыточное давление и содержимое автоклава разгоняли в вакууме. Диэтиловый эфир перфторциклобутенилфосфиновой кислоты термически нестойкий, перегоняется только в хорошем вакууме. В опытах с ф-изобутиленом и ф-пропиленом кроме диэтиловых эфиров перфторалкенилфосфиновых кислот образовывались фракции с более низкими температурами кипения, 45°/8 мм для ф-изобутилена и 35°/8 мм для ф-пропилена, неустановленного строения. Диэтиловые эфиры перфторизобутенил- и перфторпропенилфосфиновых кислот после первой перегонки растворяли в эфире, промывали бикарбонатом, водой, сушили сульфатом магния и перегоняли в вакууме. Диэтиловый эфир перфторвинилфосфиновой кислоты (т. кип. 81°/8 мм) гонится вместе с диэтиловым эфиром этилфосфиновой кислоты (т. кип. 75°/8 мм). При первой перегонке собирали фракцию 73—85°/8 мм и выливали ее в воду, диэтиловый эфир этилфосфиновой кислоты растворялся в воде, Отслоившееся масло растворяли в эфире, промывали водой, сушили и перегоняли в вакууме. Физические константы и результаты анализов полученных эфиров перфторалкенилфосфиновых кислот R_f— $P(O)(OC_2H_5)_2$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

R_f	Т-ра кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход	Вычислено, %				Найдено, %			
					C	H	F	MR	C	H	F	MR
$CF_2=CF-$	81°/7	1,260	1,377	15	33,02	4,58	26,15	40,73	31,90	5,17	25,39	39,85
$CF_3CF=CF-$	83°/8	1,312	1,367	39	31,34	3,73	35,44	45,63	31,11	4,24	33,01	45,72
$(CF_3)_2C=CF-$	85°/8	1,400	1,365	66	30,19	3,10	41,82	50,53	29,90	3,27	41,66	50,75
CF_2-C- $\vert \quad \Vert$ CF_2-CF	80°/5	1,351	1,392	21	34,28	3,56	33,92	49,51	34,18	3,55	33,65	49,49

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
16 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. Камай, ЖОХ, 28, № 3, 441 (1948). [2] J. Bittls, R. Joyce, Ам. пат. 2559754 (Chem. Abstr., 46, 1026 (1952)). [3] Г. Камай, В. А. Кухтин, Химия и применение фосфорорганических соединений, Изд. АН СССР, 1957, стр. 91.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ХИМИЯ

А. Л. ЛИБЕРМАН, О. В. БРАГИН, ЧЖАН МИН-НАНЬ
и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ C_5-ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ ПАРАФИНОВ И АЛКИЛБЕНЗОЛОВ ОТ ВРЕМЕНИ КОНТАКТА И ТЕМПЕРАТУРЫ

Теперь уже на большом числе примеров доказано, что дегидроциклизация углеводородов на платинированном угле может протекать не только с образованием шестичленного — бензольного — кольца (C_6-дегидроциклизация), но дает одновременно продукты с пятичленным кольцом (C_5-дегидроциклизация). При C_5-дегидроциклизации из парафинов образуются циклопентаны ([1–7]), а алкилбензолы, имеющие в боковой цепи не менее трех атомов углерода, дают индан и его гомологи ([8,9]). Недавно было показано ([10]), что реакция C_5- и C_6-дегидроциклизации независимы друг от друга и на поверхности платинового катализатора протекают параллельно. Их относительные скорости в каждом отдельном случае зависят, повидимому, от особенностей строения исходного углеводорода.

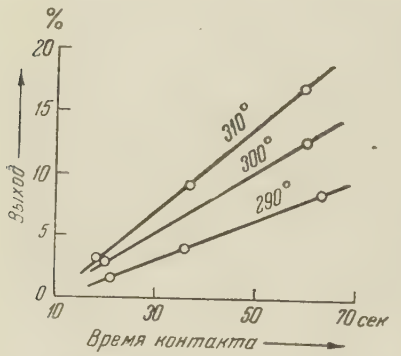


Рис. 1. Зависимость выхода 1,1,3-триметилциклопентана из изооктана от времени контакта и температуры

Чтобы получить какие-нибудь сведения о механизме этих реакций, было интересно исследовать кинетику C^5-дегидроциклизации и сравнить ее с кинетикой C^6-дегидроциклизации, которую мы изучали ранее также на платиновом катализаторе ([11]). В настоящей работе приводятся результаты первых исследований, направленных к этой цели. Наиболее удобными объектами для такой работы являются углеводороды, дающие только один продукт C_5-дегидроциклизации. Поэтому нами были избраны изооактан (2,2,4-триметилпентан), *н*-гексан и *н*-пропилбензол, образующие соответственно 1,1,3-триметилциклопентан, метилциклопентан и индан. Выбор изооктана и *н*-гексана связан не только с тем, что один из них сильно разветвлен, а другой имеет нормальное строение. Не менее важно и другое их различие: первый содержит лишь пять атомов углерода в самой длинной цепочке и не может подвергаться C^6-дегидроциклизации, тогда как другой имеет в цепочке шесть углеродных атомов и для него возможны оба направления реакции.

Таблица 1

Зависимость выхода 1,1,3-триметилциклопентана из изооктана от времени контакта и температуры

№ № опытов	Т-ра, °С	Объемная скорость, $час^{-1}$.	Время контакта, сек.	Выход, %
106	290	0,20	62	8,5
105	290	0,36	36	4,0
104	290	0,60	21	1,5
98	300	0,20	60	12,7
103	300	0,60	21	2,7
96	310	0,20	59	16,9
108	310	0,32	37	9,0
109	310	0,68	18	3,0

Как уже вкратце упоминалось ранее [6], скорость C_5-дегидроциклизации изооктана при 310° линейно зависит от времени контакта. В настоящей работе показано, что и при 290° зависимость носит тот же характер, но прямая имеет менее крутой наклон. Вероятно, линейная зависимость сохраняется и при промежуточных температурах. В таком случае, угол наклона прямых растет с ростом температуры (рис. 1 и табл. 1). Аналогичные линейные зависимости наблюдались и в случаях *н*-гексана и *н*-пропилбензола (рис. 2 и табл. 2). Поэтому можно думать, что это общая закономерность, характерная для C_5-дегидроциклизации. Такой характер зависимости наводил на мысль, что число молекул исходного вещества, реагирующих в единицу времени на данной порции катализатора при данной температуре, не зависит в изученных пределах от времени контакта, а следовательно, и от скорости пропускания. Проверка подтвердила правильность этого предположения. Действительно, как видно из рис. 3 и табл. 3, в пределах ошибки опыта число молекул, реагирующих в единицу времени, оставалось практически неизменным даже при трехкратном увеличении скорости пропускания изооктана. Отсюда следует определенный вывод, что концентрация изооктана на поверхности катализатора при изменении времени контакта остается в изученных пределах постоянной и реакция проходит по нулевому порядку. Очевидно, этот вывод может быть распространен и на другие изученные здесь углеводороды, а может быть, и на любые соединения, способные к C_5-дегидроциклизации.

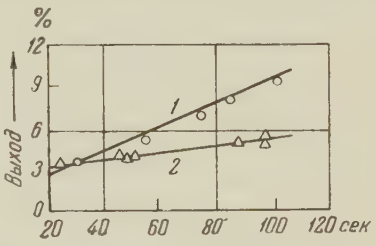


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов циклизации от времени контакта: *1* — *н*-пропилбензол; *2* — *н*-гексан

Таблица 2

Зависимость выхода продуктов циклизации от времени контакта

№ опытов	Объемная скорость, $час^{-1}$	Время контакта, сек	Свойства катализата: до хроматографии n_D^{20}	до хроматографии d_4^{20}	после хроматографии n_D^{20}	Выход продукта циклизации, %
***н*-Гексан**						
7	0,39	24	1,3778	—	1,3761	3,4
10	0,39	24	1,3778	—	1,3761	3,4
1	0,21	45	1,3778	—	1,3764	4,2
6	0,20	47	1,3788	—	1,3763	4,0
3	0,19	51	1,3781	—	1,3764	4,2
4	0,11	87	1,3793	—	1,3767	5,0
12	0,10	97	1,3793	—	1,3767	5,0
5	0,10	97	1,3794	—	1,3768	5,3
8	0,10	97	1,3794	—	1,3768	5,3
***н*-Пропилбензол**						
31	0,35	30	1,4937	0,8657	—	3,6
30	0,19	54	1,4943	0,8672	—	5,0
35	0,14	73	1,4952	0,8680	—	7,0
34	0,12	84	1,4958	0,8689	—	8,1
36	0,10	101	1,4962	0,8693	—	9,1*

* Бромное число 0,35.

При изучении зависимости скорости C_5-дегидроциклизации от температуры было найдено, что полученные экспериментальные данные хорошо удовлетворяют уравнению Аррениуса. Это позволило найти кажущиеся энергии активации (Q) и предэкспоненциальные члены (k_0) изучаемой реакции в парафиновом и ароматическом рядах, не определяя констант скорости реакции. Полученные данные (рис. 4 и табл. 4) показывают, что различие в строении парафиновых углеводородов практически не отражается на величине энергии активации C_5-дегидроциклизации ($Q = 20{,}0 \pm 0{,}5$ ккал/моль и для *н*-гексана и для изооктана). Эти величины довольно близки к ранее найденному значению кажущейся энергии активации C_6-дегидроциклизации диизобутила ($Q = 16$ ккал/моль) [11]. Не исключено, что это связано с близостью механизмов обеих реакций.

Наличие бензольного кольца в молекуле исходного углеводорода заметно влияет на величину энергии активации C_5-дегидроциклизации: она возрастает до $27{,}5 \pm 0{,}5$ ккал/моль. Предэкспоненциальный член в уравнении Аррениуса у *н*-пропилбензола ($k_0 = 1{,}1 \cdot 10^{11}$) значительно боль-

ше, чем у парафинов ($k_0 = 1{,}1 \cdot 10^8$ для *н*-гексана и $5{,}8 \cdot 10^8$ для изооктана). Это, очевидно, объясняется большей адсорбцией ароматических соединений на активных центрах платинового катализатора по сравнению с парафинами.

Любопытно, что полученные нами экспериментальные значения энергии активации C_5-дегидроциклизации не согласуются с величиной энергетического барьера замыкания пятичленного углеводородного цикла, найденной Леви и Баландиным [12] путем теоретического расчета. Не вдаваясь в детали последнего, заметим, что все рассуждения этих авторов основаны на предположении о замыкании цикла на платиновом дублете. Однако дублетная схема механизма C_5-дегидроциклизации не является единственно возможной и нуждается еще в подтверждении. Быть может, именно эта исходная предпосылка и привела названных авторов к результатам, не согласующимся с нашими экспериментальными данными.

Таблица 3

Зависимость числа прореагировавших молей изооктана (m) от числа пропущенных (M) при 310°

№№ опытов	Объемная скорость, час.$^{-1}$	$M \cdot 10^3$	Суммарный выход 1, 1, 3-триметилциклопентана, %	$m \cdot 10^4$
208	0,20	12,1	18,6	22,3
211	0,20	12,1	16,3	19,5
207	0,36	21,8	8,8	19,2
209	0,44	26,6	6,5	17,3
212	0,61	36,9	4,6	17,0

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Катализатором служил платинированный уголь (20% Pt), приготовленный по прописи Зелинского и Туровой-Поляк [13] и стабилизированный пропусканием над ним изооктана в течение 30 час. Активность такого катализатора оставалась практически постоянной на протяжении длинной серии опытов, что подтверждалось время от времени контрольными проверками в стандартных условиях. Опыты проводились в проточной системе над 10 мл катализатора. Исходное вещество подавалось из автоматической бюретки с практически постоянной объемной скоростью (при определении энергии активации объемная скорость равнялась 0,2 час.$^{-1}$). Температура во время опыта поддерживалась постоянной с точностью $\pm 1{,}5°$. Продолжительность опыта составляла 2—3 часа. Ход реакции контролировался периодически (через каждые 15 мин.) отбором

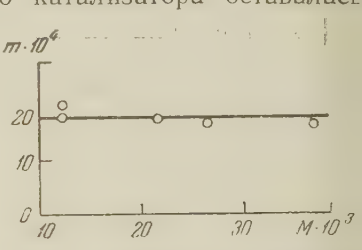


Рис. 3. Зависимость числа прореагировавших молей изооктана (m) от числа пропущенных (M) при 310°

Таблица 4

Зависимость выхода продуктов циклизаций от температуры (объемная скорость 0,2 час.$^{-1}$)

№№ опытов	Т-ра, °С	n_D^{20} до хроматографии	n_D^{20} после хроматографии	Выход продуктов циклизации, %
		н-Гексан		
16	280	1,3758	1,3754	1,4
15	290	1,3760	1,3756	2,0
17	300	1,3763	1,3758	2,6
13	310	1,3771	1,3761	3,4
14	310	1,3770	1,3761	3,4
		Изооктан		
154	280	1,3930	1,3928	7,2
152	290	1,3937	1,3933	9,9
150	300	1,3948	1,3942	14,6
156	300	1,3943	1,3940	13,3
144	310	1,3957	1,3948	17,9
146	310	1,3957	1,3948	17,9
148	310	1,3952	1,3948	17,4
158	310	1,3956	1,3949	18,2
		н-Пропилбензол		
39	280	1,4928	—	1,5
42	280	1,4928	—	1,5
38	290	1,4932	—	2,4
41	300	1,4937	—	3,5
37	310	1,4946	—	5,4
40	310	1,4945	—	5,2
43	310	1,4946	—	8,4

катализата и измерением его показателя преломления. Расчет выхода циклического продукта реакции производился на основании допущения об аддитивности изменения показателя преломления при смешении соответствующих углеводородов ([3,8]).

Катализат, выделившийся за первый час, отбрасывался, так как он отличался по константам от остального катализата. По-видимому, в этот период сказывалось влияние водорода, адсорбированного на катализаторе, который в дальнейшем вытеснялся исходным углеводородом. Для катализата, собранного в последующий период, определялся общий показатель преломления, по которому в случае циклизации алкилбензолов рассчитывался выход индановых углеводородов. В случае циклизации парафиновых углеводородов катализат подвергался хроматографированию на маленькой силикагелевой колонке (емкостью ~1 мл) для отделения парафино-нафтеновой части от ароматики и следов олефинов. Выход циклопентановых углеводородов определялся по показателю преломления парафино-нафтеновой части, ароматика — по разности показателей преломления катализата до и после хроматографирования. Так как ароматика, получающаяся при циклизации изооктана, образуется путем вторичной реакции из 1,1,3-триметилциклопентана ([10]), то для вычисления истинного выхода последнего к найденному выходу прибавлялся выход ароматики. В случае же *н*-гексана это не делалось, так как можно думать, что основная масса получаемого бензола образуется путем прямой C_6-дегидроциклизации параллельно с образованием метилциклопентана ([10]). Выход последнего находился рефрактометрически.

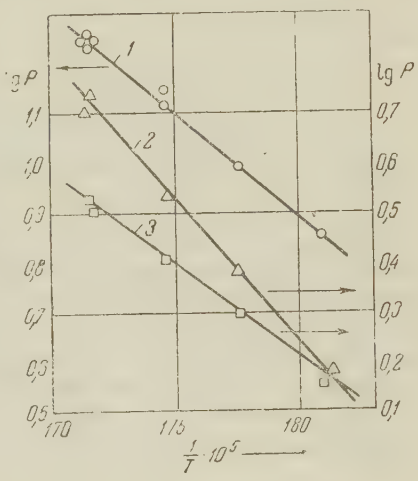


Рис. 4. Прямые уравнения Аррениуса для C_5-дегидроциклизации: *1* — изооктан; *2* — *н*-пропилбензол; *3* — *н*-гексан

Исходные углеводороды. Применявшиеся в работе *н*-гексан и изооктан были выделены из продажных препаратов хроматографированием на силикагеле и ректификацией на высокоэффективных колонках. *н*-Пропилбензол использовался синтетический ([9]). Константы полученных углеводородов практически не отличались от наиболее надежных литературных данных ([14]). Все полученные экспериментальные данные о зависимости выхода циклических продуктов от времени контакта и температуры приведены в табл. 1—4 и на рис. 1—4.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., ДАН, **95**, 77 (1954). [2] Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., ДАН, **95**, 281 (1954). [3] А. Л. Либерман, Т. В. Лапшина, Б. А. Казанский, ДАН, **105**, 727 (1955). [4] А. Л. Либерман, Т. В. Васина, Б. А. Казанский, ДАН, **117**, 430 (1957). [5] А. Л. Либерман, Г. В. Лоза и др., ДАН, **120**, 789 (1958). [6] Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., Хим. наука и пром., **2**, 172 (1957). [7] Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1071. [8] А. Л. Либерман, О. В. Брагин, Б. А. Казанский, ДАН, **111**, 1039 (1956). [9] А. Л. Либерман, О. В. Брагин, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 878. [10] Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., ДАН, **128**, № 6 (1959). [11] Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, ЖОХ, **9**, 1431 (1939). [12] Г. И. Леви, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1497. [13] Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, Собр. тр. акад. Н. Д. Зелинского, **3**, 271, 375 (1955). [14] F. D. Rossini et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. В. НИКОЛАЕВ

О НИЖНЕЙ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ГРАНИЦЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

При изучении области расслоения многокомпонентных систем с несомненностью установлена нижняя концентрационная граница (порог) извлечения неорганических веществ органическими растворителями ([1,2]). Следует отметить, что эта нижняя граница обнаружена для разных извлекаемых солей (нитраты уранила и тория), экстрагентов (диэтиловый эфир, трибутилфосфат, нормальный и изоамиловый спирты, хлорекс) и высаливателей (нитраты аммония, алюминия и цинка). При этом, увеличивая концентрацию нитратов уранила и тория, можно выйти за пределы порога без введения высаливателей или кислоты.

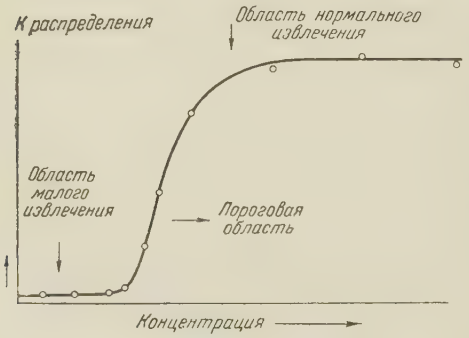


Рис. 1

$K_{\text{расп}}$ для нитратов трехвалентных редкоземельных элементов независимо от концентрации имеют малые значения, ниже чем для пороговой области. Только при введении высаливателя или азотной кислоты (10—12 N) эти вещества начинают переходить в трибутилфосфат в представляющих интерес количествах. Для нитратов щелочных и щелочноземельных элементов при любых значениях концентрации их солей, а также высаливателей и азотной кислоты переход в органическую фазу обычно характеризуется значениями $K_{\text{расп}}$ в тысячи раз меньшими, чем, например, для нитратов уранила, тория и других. Этим определяются большие величины очистки и методы разделения при экстракции. Для данного класса солей трудно подобрать экстрагенты.

Нижний концентрационный порог (граница) был установлен В. Г. Хлопиным ([3]) для случая распределения между жидкой и твердой фазой (аномальные смешанные кристаллы). Им отмечалось, что выше порога и особенно при больших концентрациях распределяемого вещества наблюдаются значительные и относительно постоянные значения для $K_{\text{расп}}$ или $Д$. Последнее наблюдение полностью совпадает с тем, что было установлено нами при распределении между двумя несмешивающимися жидкостями ([1]). На рис. 1 представлены области малого извлечения, пороговая и область нормального извлечения для случая распределения между двумя жидкостями.

Появление пороговой области при распределении между раствором и аномальными смешанными кристаллами, т. е. резкое увеличение $K_{\text{расп}}$ с концентрацией, В. Г. Хлопин ([3]) объясняет тем, что равновесие между фазами устанавливается не с помощью отдельных ионов, а при участии целого их комплекса, достаточного для образования элементарной ячейки. Перенесение механизма, предложенного В. Г. Хлопиным, на распределение между двумя несмешивающимися жидкостями едва ли встретит возражения.

Так, обычно признается, что в органическую фазу извлекаются недиссоциированные молекулы распределяемой соли в виде сольватов или сольвато-гидратов. Хорошо известно, что большинство органических фаз, содержащих неорганические соли, тока не проводят, т. е. в этих растворах нет ионов или проводящих комплексов. Однако до сих пор не делалось основного вывода из молекулярного (группового) механизма перехода в органическую фазу, т. е. не принималось по аналогии с аномальными твердыми растворами неизбежности появления областей малого извлечения и пороговой. В настоящее время имеются все основания для устранения этой непоследовательности, а приведенные выше экспериментальные данные о нижней пороговой концентрации при экстракции прямо доказывают правильность сделанного вывода.

В области малого извлечения, вероятно, нужно признать ионный механизм распределения, т. е. следует допустить ничтожно малый переход ионов из водной в органическую фазу. При увеличении концентрации извлекаемой соли возрастает вероятность появления молекул (или их групп) в водной фазе, извлечение начинает расти и, наконец, при некоторой концентрации молекулярный (групповой) механизм становится преобладающим и появляется пороговая область. Для трехвалентных лантанидов этот механизм возникает только при наличии высаливателей или кислоты (10—12 N).

Область нормального извлечения лишь формально может подчиняться простейшему закону распределения (см. рис. 1), так как в водной фазе преобладают ионы, а в органической — недиссоциированные молекулы в виде сольватов или сольвато-гидратов.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступило
28 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. В. Николаев, А. Г. Курнакова, Журн. неорг. хим., 3, 1039 (1958). [2] А. В. Николаев, А. Г. Курнакова, И. И. Яковлев, Тез.докл. на VII Менделеевск. съезде, № 1, 97 (1959). [3] В. Г. Хлопин, Избр. тр., 1, Изд. АН СССР, 1957, стр. 241.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и С. И. САДЫХ-ЗАДЕ

О ПРИСОЕДИНЕНИИ ГИДРИДСИЛАНОВ К ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛУ И ПРОДУКТУ ЕГО ЦИАНЭТИЛИРОВАНИЯ

Несколько лет назад Петров, Садых-Заде и Егоров (1) синтезировали ряд триалкилвинилэтинилсиланов $\equiv Si-C\equiv C-CH=CH_2$ и установили, что литий-алкилы присоединяются к кремнеуглеводородам этого типа по двойной связи, в то время как два атома брома, а также два атома водорода присоединяются по тройной связи, образуя легко полимеризующиеся соединения бутадиенового типа. Позднее 1-триалкилсилилбутадиен был получен через вторичный спирт, синтезированный по реакции Гриньяра (2)

$$\equiv Si-CH_2MgX + C(=O)(H)-CH=CH_2 \rightarrow \equiv SiCH_2-CHOH-CH=CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \equiv Si-CH=CH-CH=CH_2,$$

а 2-триалкилсилилбутадиен был получен (3) по схеме

$$(C_2H_5)_3SiH + HC\equiv C-C(CH_3)(OH)-CH_3 \rightarrow CH_2=C(Si(C_2H_5)_3)-C(CH_3)(OH)-CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2O + CH_2=C(Si(C_2H_5)_3)-C(CH_3)=CH_2.$$

Наконец, недавно (4) нами были найдены условия (катализатор H_2PtCl_6, невысокие температуры), позволяющие присоединять метилдихлорсилан к винилацетилену (с выходом до 40—50% на вошедший в реакцию гидридсилан) по схеме:

$$CH_3HSiCl_2 + HC\equiv C-CH=CH_2 \rightarrow Cl_2Si(CH_3)-CH=CH-CH=CH_2.$$

Наряду с последней реакцией представлялось интересным изучить и присоединение гидридсиланов к третичному спирту диметилвинилэти-

илкарбинолу и продукту его цианэтилирования, также содержащим ви-
илэтинильный радикал:

$$CH_2=CH-C\equiv C-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH;\quad CH_2=CH-C\equiv C-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-O-CH_2-CH_2-CN\Big).$$

В задачу настоящего исследования мы и включили изучение характера присоединения различных гидридсиланов к указанным двузамещенным ацетиленовым соединениям. Как известно ([5]), к ацетилену гидридсиланы присоединяются в количестве двух молекул, образуя соединения насыщенного характера:

$$HC\equiv CH + 2\,HSiCl_3 \rightarrow Cl_3SiCH_2-CH_2SiCl_3.$$

К монозамещенному ацетилену гидридсиланы (CH_3HSiCl_2) присоединяются, как мы видели, преимущественно в отношении моль на моль. Мы надеялись, что большие «пространственные трудности», свойственные двузамещенным ацетиленовым соединениям: спирту и продукту его цианэтилирования,— позволят нам осуществить присоединение по тройной связи также лишь одной молекулы гидридсилана и с более высокими выходами, содержащих атомы кремния соединений бутадиенового типа. Наши ожидания оправдались и нам удалось присоединить к спирту и продукту его цианэтилирования с выходом до 60% не только триэтилсилан, но и метил- и этилдихлорсиланы, причем гидридсиланы, как показал спектральный анализ, и здесь присоединялись по тройной связи, образуя легко полимеризующиеся соединения бутадиенового типа.

$$CH_2=CH-C\equiv C-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH + (C_2H_5)_3SiH \rightarrow CH_2=CH-\underset{\underset{Si(C_2H_5)_3}{|}}{C}=CH-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH; \qquad (1)$$

$$CH_2=CH-C\equiv C-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OCH_2-CH_2CN + C_2H_5HSiCl_2 \rightarrow$$

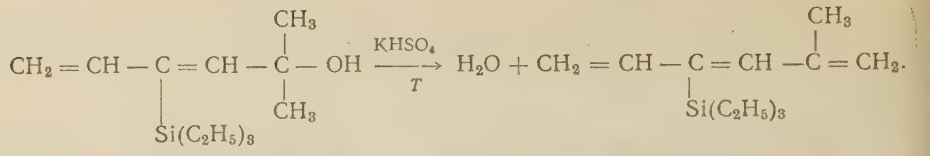
$$\rightarrow CH_2=CH-\underset{\underset{C_2H_5SiCl_2}{|}}{C}=CH-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OCH_2-CH_2CN; \qquad (2)$$

$$CH_2=CH-C\equiv C-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OCH_2CH_2CN + CH_3HSiCl_2 -$$

$$-CH_2=CH-\underset{\underset{CH_3SiCl_2}{|}}{C}=CH-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OCH_2CH_2CN. \qquad (3)$$

Особенно интересными оказались мономеры, полученные по уранениям (2) и (3). Они были синтезированы из доступных гидридсиланов и претерпевали не только полимеризацию, но, в результате гидролиза, — и реакцию поли-

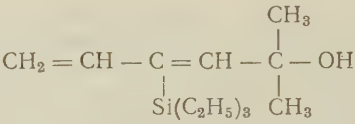
конденсации. Дегидратацией кремнийсодержащего третичного спирта, синтезированного по уравнению (1), был получен первый представитель кремнийорганических триенов: 2-метил-4-триэтилсилилгексатриен-1,3,5.



Приносим благодарность Ю. П. Егорову и Л. А. Лейтес за снятие спектров указанных соединений.

Экспериментальная часть

I. 2-Триэтилсилилбутадиенилдиметилкарбинол



В колбу, снабженную мешалкой и холодильником, было помещено 55 г (0,5 мол.) свежеперегнанного диметилвинилэтинилкарбинола и 0,5 мл 0,1 *N* раствора платинохлористоводородной кислоты. При перемешивании в течение 30 мин. было добавлено 53 г (0,5 мол.) триэтилсилана. При этом температура реакционной смеси самопроизвольно поднималась до 39°, после этого содержимое колбы было нагрето до 170°. Продукт реакции был подвергнут разгонке в условиях вакуума в 1 мм, в результате которой получили следующие фракции:

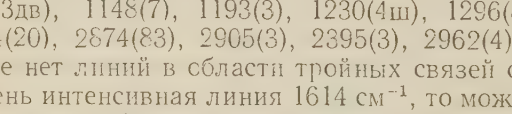
I фр. 30—85° 7 г, II фр. 85—85,5° 70 г. Неперегонявшийся остаток в количестве 26 г представлял собой каучукоподобный полимер, растворимый в органических растворителях.

II фр. с т. кип. 85—85,5° (1 мм) имела следующие свойства: n_D^{20} 1,4861; d_4^{20} 0,8873; $MR_{найд}$ 72,56; $MR_{выч}$ 73,27. Выход 62%.

Найдено %:	C 69,18; 69,15;	H 11,60; 11,39;	Si 12,20; 12,57
$C_{13}H_{26}SiO$. Вычислено %:	C 68,95;	H 11,56	Si 12,40

Спектр комбинационного рассеяния света в $см^{-1}$: 235(1), 250(1), 298(2), 359(1), 512(4ш), 598(4ш), 630(1), 676(2), 723(3), 760(2), 775(2), 831(2), 907(5), 971(4), 1010(3дв), 1148(7), 1193(3), 1230(4ш), 1296(8), 1340(5ш), 1378(2), 1458(7), 1614(20), 2874(83), 2905(3), 2395(3), 2962(4), 3000(2), 3077(4). Так как в спектре нет линий в области тройных связей с одной стороны и присутствует очень интенсивная линия 1614 $см^{-1}$, то можно определенно сказать о присоединении R·Si по тройной связи с образованием диеновой сопряженной системы. В спектре имеются типичные частоты для —CH = CH_2 группы: 1296, 1410, 1614, 3000, 3077 $см^{-1}$, а также для группы C_2H_5 у Si— 970, 1010, 1230 и 300 $см^{-1}$.

II. 3-Этилдихлорсилил-5,5-диметил-5-цианпропоксипентадиен-1,3



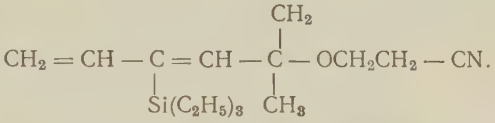
К 41 г (0,25 мол.) цианпропоксидиметилвинилэтинилкарбинола и 0,2 мл 0,1 *N* раствора H_2PtCl_6 в изопропиловом спирте при перемеши-

ании и нагревании (75°) было добавлено 32,3 г (0,25 мол.) этилдихлорсилана. При подъеме температуры реакционной смеси до 90° реакция шла бурно (требовалось охлаждение) и температура содержимого колбы поднималась до 140°. После отгонки не вошедших в реакцию исходных продуктов остаток в количестве 68 г подвергался разгонке в вакууме при 3 мм. С выходом в 61% была выделена фракция с т. кип. 150—151° (3 мм), n_D^{20} 1,4865; d_4^{20} 1,0846; $MR_{найд}$ 77,46; $MR_{выч}$ 76,49.

Найдено %: C 48,24; H 6,70; Si 9,91; Cl 23,74
$C_{12}H_{19}SiOCl_2N$. Вычислено %: C 48,61; H 6,55; Si 9,57; Cl 24,29

Был снят и.-к. спектр в области 1600—2300 $см^{-1}$ и найдена полоса 1608 $см^{-1}$, характерная для сопряженных двойных связей ([6]) и 2244 $см^{-1}$, характерная для связи C≡N. В спектре тройная связь C≡C отсутствует.

III. 3-Триэтилсилил-5,5-диметил-5-цианпропоксипентадиен-1,3



Был получен присоединением триэтилсилана к β-цианэтиловому эфиру диметилвинилэтинилкарбинола в тех же условиях, что и препарат II. Выход 75%; т. кип. 158° (3 мм) n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 0,9196.

Спектр комбинационного рассеяния света Δγ в $см^{-1}$: 1241 (0), 1305 (1ш), 1345 (0), 1410 (1), 1457 (1), 1617 (10 ш), 2247 (1), 2871 (3), 2735 (1), 3038 (1), 3105 (1). Строение данного препарата подтверждается линией 1617 (10 ш), характерной для сопряженной двойной связи, и линией 2947 — для группы C≡N. В спектре линия, характерная для тройной связи C≡C, отсутствует.

IV. 3-Метилдихлорсилил-5,5-диметил-5-цианпропоксипентадиен-1,3 был получен в тех же условиях, что и препарат II. Выход 54%; т. кип. 146—148° (4 мм).

Найдено %: Si 10,35
Вычислено %: Si 10,03

V. 2-Метил-4-триэтилсилилгексатриен-1,3,5. Дегидратацией 2-триэтилсилилбутадиенилдиметилкарбинола (I) действием $KHSO_4$ был получен 2-метил-4-триэтилсилилгексатриен-1,3,5. Т. кип. 91° (3 мм); n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 0,8759. $MR_{найд}$ 68,70; $MR_{выч}$ 68,85. Выход 90%.

Найдено %: C 74,84; H 11,34; Si 13,04
$C_{13}H_{24}Si$. Вычислено %: C 74,91; H 11,60; Si 13,47

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, 954, 722. [2] С. И. Садых-Заде, И. Авушевич, А. Д. Петров, ДАН, 112, 62 (1957). [3] Л. Л. Щуковская, А. Д. Петров, ЖОХ, 26, 3338 (1956). [4] А. Д. Петров, С. Н. Садых-Заде, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 513. [5] А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 10, 1206. [6] Л. Белами, Инфракрасные спектры молекул, 1957, стр. 47 и 314.

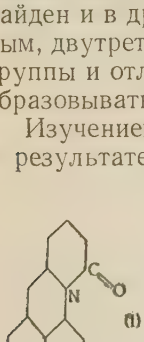
Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

Академик АН УзССР А. С. САДЫКОВ и Я. И. ПАКАНАЕВ

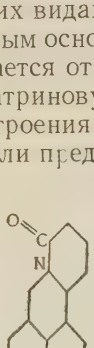
О СТРОЕНИИ МАТРИНА

Матрин, $C_{15}H_{24}ON_2$, был выделен Нагаи ([1]) в 1889 г. из корней Sophora flavescens (S. angustifolia). В 1933 г. А. П. Орехов и Н. Ф. Проскурнина ([2]) нашли его в S. pachycarpa и в S. alopecuraides ([3]). Позднее он был также найден и в других видах софор ([4,5]). Матрин является сильным монокислотным, двутретичным основанием. Один из азотов находится в виде >N — CO группы и отличается от остальных алкалоидов ряда $C_{15}H_{\lambda}ON_2$ способностью образовывать матриновую кислоту при действии спиртового раствора KOH.

Изучением строения матрина занимались Кондо и его сотрудники ([6-10]), в результате были предложены две наиболее вероятные формулы I и II.



(I)



(II)

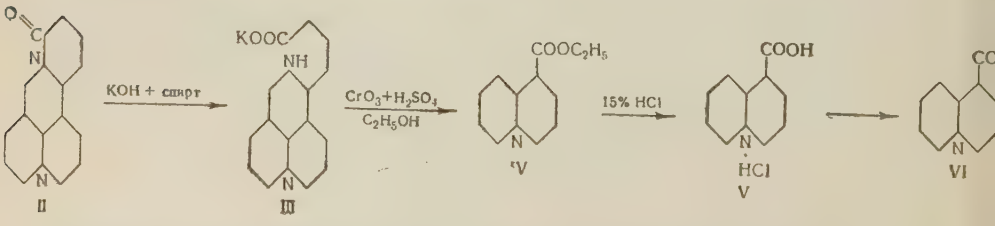
В позднейших исследованиях ряда авторов на основании синтеза матридина ([11]) и алломатридина ([12]), а также определения конфигурации матрина и его изомера—алломатрина—большее предпочтение отдается формуле II. Однако окончательный выбор между приведенными выше формулами не сделан.

В своей работе мы сделали попытку установить месторасположение >N—CO-группы и высказать свое суждение в пользу одной из формул. Для этой цели нами были изучены продукты окислительного расщепления калиевой соли матриновой кислоты (матринат калия) в различных условиях. Матринат калия получили по нашему методу ([15]).

При окислении матрината калия (III) марганцевокислым калием выделены: щавелевая, янтарная и глутаровая кислоты, но не удалось получить азотсодержащих соединений. Подобные факты отмечены и в работе Тсуда ([5]).

Тогда нами было проведено окисление матрината калия хромовым ангидридом в 56% H_2SO_4 с рассчитанным количеством кислорода (15 атомов кислорода на один моль матрината калия). В этом случае после выделения щавелевой, янтарной и глутаровой кислот была получена *d*-лупининовая кислота в виде сложного эфира (IV), который представляет собой легкоперегоняющую жидкость, $[\alpha]_D$ 17° (в метаноле), пикрат т. пл. 151—152°, хлоргидрат т. пл. 200—201°, йодгидрат т. пл. 268°. При омылении эфира 15% HCl образуется кристаллический хлоргидрат $C_{10}H_{18}O_2NCl$ (V), т. пл. 275° (с разложением) $[\alpha]_D$ 37,78° (в метаноле). Свободная аминокислота, выделенная из хлоргидрата, имеет состав $C_{10}H_{17}O_2N$ (VI), т. пл. 255°. Состав и константы полученных веществ тождественны соответственно этиловому эфиру, хлоргидрату и свободной *d*-лупининовой кислоте *.

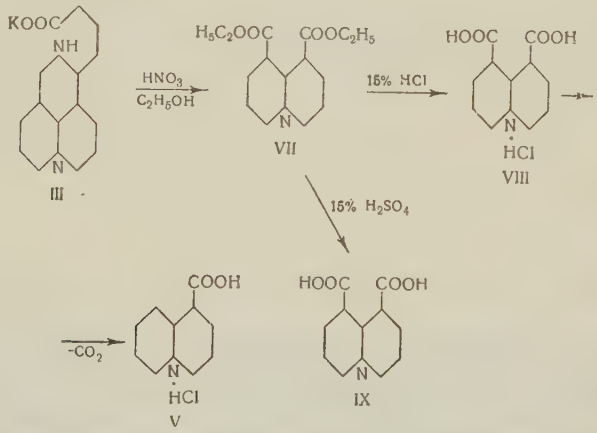
Ход реакции можно представить:



* Одним из нас разработан метод разделения *dl*-лупининовой кислоты

При окислении же матрината калия дымящей HNO_3 (на кипящей водяной бане) с последующей этерификацией выделен сложный эфир 5,7-хинолизидиндикарбоновой кислоты $C_{15}H_{25}O_4N$ (VII), т. пл. 56—57°, $[\alpha]_D$ 30,38° (в ацетоне). Изомер этой кислоты — 7,9-хинолизидиндикарбоновая кислота — получен при окислении афиллидина ([16]). Омыление (VII) 15% HCl дает кристаллический хлоргидрат — аминокислоту $C_{11}H_{18}O_4NCl$ (VIII), т. пл. 118°, $[\alpha]_D$ 49,57° (в воде). Омыление же 15% H_2SO_4 позволяет выделить 7,7-хинолизидиндикарбоновую кислоту в свободном состоянии. Она имеет состав $C_{11}H_{17}O_4N$ (IX) и образует натриевую соль $C_{11}H_{16}O_4NNa$, т. пл. 191—193° (с разложением). Характерно отметить, что при плавлении хлоргидрата (выше 118°) кислота начинает терять CO_2 и переходит в хлоргидрат лупининовую кислоту. Отсюда можно заключить о легкости декарбоксилирования 5,7-хинолизидиндикарбоновой кислоты до монокислоты. Вероятно, и при окислении хромовым ангидридом также сначала образуется (X), которая в условиях реакции (температура выше 200°), декарбоксилируясь, переходит в лупининовую кислоту.

Ход расщепления можно представить:



Таким образом, в результате проведенной работы мы пришли к окончательному выводу о местонахождении >N — CO-группы в молекуле матрина и тем самым подтвердили для него структурную формулу II.

Среднеазиатский государственный университет
им. В. И. Ленина

Бухарский государственный педагогический институт

Поступило
13 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Т. А. Генри, Химия растительных алкалоидов, М., 1956, стр. 170. [2] А. П. Орехов, Н. Ф. Проскурнина, Ber., 68, 429 (1935). [3] А. П. Орехов, Н. Ф. Проскурнина, Р. А. Коновалова, Ber., 68, 431 (1935). [4] L. Briggs, J. Ricketts, J. Chem. Soc., **1937**, 1795. [5] L. Briggs, W. Taylor, J. Chem. Soc., **1938**, 206. [6] E. Ochiai, Sh. Okuda, Minato, J. Pharmac. Soc. Japan, **72**, 781 (1932). X. Kondo, E. Ochiai et al., Ber., **68**, 570, 1899 (1935). [8] X. Kondo, K. Tsuda, Ber., **68**, 644 (1935). [9] K. Tsuda, Ber., **69**, 429 (1936). [10] K. Tsuda, K. Makami, J. Pharmac. Soc. Japan, **57**, 68 (1937). [11] E. Schöpf, H. Arm et al., Naturwiss., **38**, 186 (1951). [12] Sh. Okuda, Pharmac. Bull., **5**, 462, 468 (1957); РЖХим., 61107 61108 (1958). [13] F. Bohlmann, W. Weise et al., Ber., **91**, 2176 (1958). [14] F. Bohlmann, Ber., **91**, 2157 (1958). [15] А. С. Садыков, Я. И. Паканаев, ЖОХ, **29**, 2091 (1959). [16] А. С. Садыков, Р. Нуритдинов, ДАН, **102**, 755 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ХИМИЯ

Академик Викт. И. СПИЦЫН и М. П. РУБЕЛ

К ВОПРОСУ О СОЛЯХ ВЫСОКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ФОСФОРНОМОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

Согласно теории Миолати (1) — Розенгейма (2) анионы гетерополикислот содержат в качестве аддендов ионы $R_2O_7^{2-}$ (R = Mo, W), вследствие чего гетерополикислоты должны быть высокоосновными, например $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, $H_8[Si(W_2O_7)_6]$. Обычно же образуются низкозамещенные соли гетерополикислот $Na_3[PMo_{12}O_{40}]\cdot n\,H_2O$, $K_4[SiW_{12}O_{10}]\cdot n\,H_2O$ и т. д. Известным обоснованием теории Миолати — Розенгейма было получение А. Розенгеймом и И. Пинскером (3) семизамещенного фосфорномолибдата гуанидина. Е. А. Никитина, начиная с 1940 г., опубликовала ряд работ, связанных с получением многозамещенных солей некоторых гетерополикислот (4,5,6) путем добавления рассчитанного количества основания к раствору менее замещенной соли. Ею были описаны в частности 4-11-замещенные фосфорномолибдаты натрия (4).

С другой стороны, высказывались теоретические соображения (7) и приводились экспериментальные данные (8) о том, что прибавление даже малых количеств щелочи вызывает частичный распад гетерополианионов. Для установления природы так называемых высокозамещенных солей фосфорномолибденовой кислоты нами изучено взаимодействие трехзамещенного фосфорномолибдата гуанидина с гуанидинкарбонатом и трехзамещенного фосфорномолибдата натрия с едким натром. Предварительно были исследованы малоизученные молибдаты гуанидина (3,9,10), так как примесь этих соединений может существенно влиять на состав и свойства гуанидиновых солей гетерополикислот.

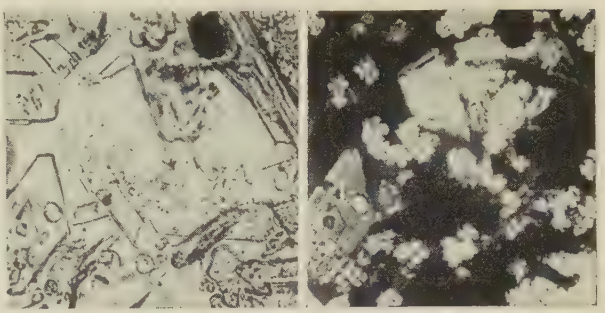
При взаимодействии 20% раствора гуанидинкарбоната, нагретого до 45—55°, с молибденовым ангидридом при pH~7 образуется легкорастворимый нормальный молибдат гуанидина $(CN_3H_6)_2MoO_4$, выделяющийся без кристаллизационной воды и характеризующийся следующими показателями преломления: $n_p = 1{,}594$; $n_g = 1{,}710$. Из рентгенограмм качания * было найдено, что указанное соединение кристаллизуется в ромбической сингонии со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 6{,}94$ кХ (ось призмы); $b = 13{,}0$ кХ; $c = 51{,}0$ кХ. Кристаллический парамолибдат гуанидина $10CN_3H_5\cdot 12MoO_3\cdot 8H_2O$ получен реакцией обмена 0,5 *М* раствора гуанидиннитрата с 10% раствором парамолибдата натрия при 75—80° или подкислением 5% раствора нормального молибдата гуанидина 0,1 *N* HCl до pH 4,5 **.

Малорастворимый метамолибдат гуанидина $2CN_3H_5\cdot 4MoO_3\cdot 1{,}5H_2O$ образуется при подкислении 5% раствора нормального молибдата гуанидина 5,5 *N* HCl до pH 1,9 или при взаимодействии 0,5 *М* раствора гуанидиннитрата с 10% раствором метамолибдата натрия, нагретым до 60°. Судя по внешнему виду препарата, по характеру дебаеграмм и электронограмм, метамолибдат гуанидина является аморфным веществом. Однако кристаллооптическое исследование под поляризационным микроскопом (720×) показало, что его мелкие зерна могут иметь строение сферолитов. Для получения

* Все рентгенограммы получены на Ni-излучении.
** Измерения pH производились с помощью потенциометра ЛП-5.

К статье Викт. И. Спицына и М. П. Рубел, стр. 590

Рис. 1. Кристаллы трехзамещенного фосфорномолибдата гуанидина (150×)



I *II*

Рис. 2. Смесь фосфорно-11-молибдата гуанидина и метамолибдата гуанидина, снятая под поляризационным микроскопом. *I* — при параллельных николях, *II* — в скрещенных николях (600 ×)

К статье В. А. Каргина, С. Я. Мирликой и А. Д. Антипиной, стр. 614

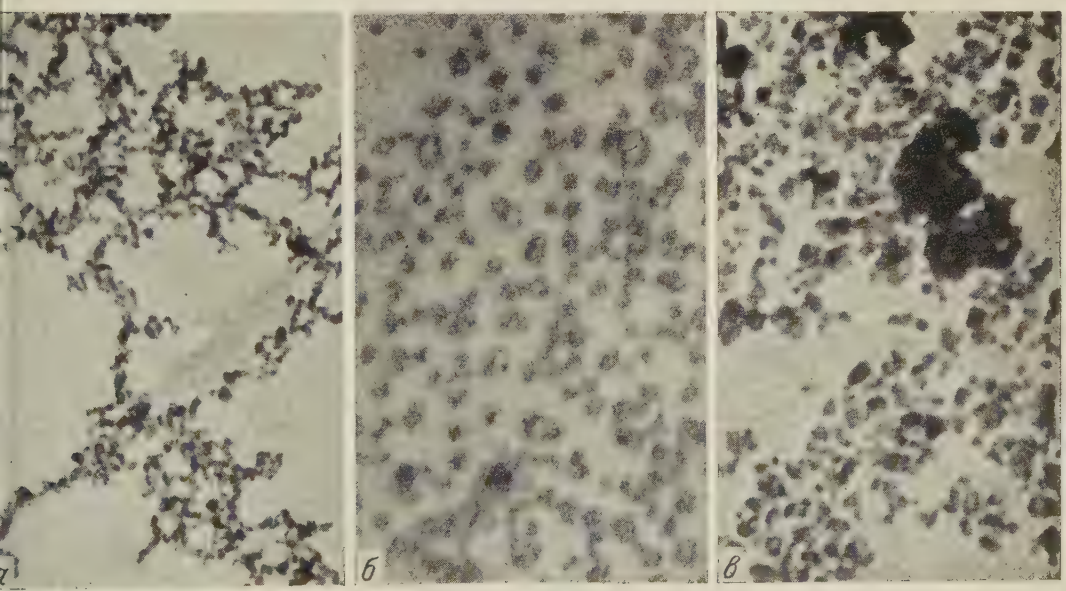


Рис. 2. Сополимер этиленсульфо- и акриловой кислот с 50% акриловой кислоты при pH: *а*) 3, *б*) 4, в точке нейтрализации сульфогрупп, *в*) 11

рехзамещенного фосфорномолибдата гуанидина к 5% раствору фосфорномолибденовой кислоты (синтезированной по эфирному методу ([11])) при температуре 80—85° прибавлялось вычисленное количество 10% раствора уанидинкарбоната. Выпавший ярко-желтый осадок, по данным анализа, ответствует формуле $6CN_3H_5 \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot 4H_2O$; pH фильтрата составял 2,2.

Анализ препарата на фосфор производился магнезиальным методом. Из фильтрата после осаждения магнийаммонийфосфата выделялся молибден в виде молибдата свинца. Азот определялся по методу Дюма или Кьельаля. Измеренная нами растворимость трехзамещенного фосфорномолибдата гуанидина при 20 и 80° составляет соответственно 0,5 г и 2,5 г в 100 г аствора. Полученный препарат содержал связанной воды даже меньше, ем этого требует формула $(CN_3H_6)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$.

К нагретой до кипения суспензии трехзамещенной соли в воде (10 г/100 мл), соответствии с методикой Розенгейма и Пинскера, прибавлялось ычисленное количество раствора гуанидинкарбоната (3 моля $(CN_3H_6)_2 \cdot CO_3$ а 1 моль $6CN_3H_5 \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot 4H_2O$). Температура поддерживалась пределах 95 — 100°. Желтая суспензия медленно исчезала, и раствор риобретал зеленый цвет. Одновременно появлялся белый, слегка зеленоатый осадок. Раствор охлаждали приблизительно до 60° и осадок отфильровывали на горячей воронке. Указанный осадок не содержал фосфора и о анализу приближался к метамолибдату гуанидина (табл. 1, № 1).

Таблица 1

Состав продуктов взаимодействия трехзамещенного фосфорномолибдата гуанидина с гуанидинкарбонатом

№ препарата	Содержание, %					Отношение $CN_3H_5 : P_2O_5 : MoO_3 : H_2O$
	P_2O_5	MoO_3	N	CN_3H_5*	H_2O (по разности)	
1	0	79,63	12,23	17,20	3,17	2 : 0 : 3,80 : 1,22
	0	79,36	12,53	17,62	3,02	2 : 0 : 3,70 : 1,12
2	3,302	74,31	11,37	15,99	6,40	11,64 : 1 : 22,19 : 15,29
	3,311	74,64	11,34	15,66	6,39	11,37 : 1 : 22,23 : 15,22
3	2,560	72,25	12,59	17,70	7,49	17,00 : 1 : 26,73 : 23,08
	2,405	73,25	—	—	—	1 : 30,00
4	2,935	71,23	12,77	17,95	7,88	14,70 : 1 : 23,93 : 21,18
	2,857	71,45				1 : 24,66

* Содержание гуанидина вычислено по найденному количеству азота.

Фильтрат имел pH 3,12. После 12 час. стояния при комнатной температуре из раствора выделялись зеленые кристаллы. Отношение P : Mo в них составляло 1 : 11 (табл. 1, № 2). Исследование при помощи поляризационного микроскопа показало, что это вещество является почти однородным. Ему соответствовали следующие показатели преломления, определенные иммерсионным методом: $n_p = 1{,}808$; $n_m = 1{,}833$; $n_g = 1{,}846$.

Добавление 4 молей гуанидинкарбоната на 1 моль $6CN_3H_5 \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot 4H_2O$ при температуре 75—80° приводит к быстрому растворению суспензии (5 г/100 мл). После стояния в течение 12 час. было возможно отделить декантацией бледно-зеленый мелкокристаллический порошок (табл. 1, № 3) от зеленых крупных кристаллов (табл. 1, № 4); pH раствора составлял 3,9. Анализ мелкокристаллического порошка показал, что он являлся механической смесью, так как параллельные анализы давали значительно расходящиеся результаты. В крупнокристаллическом продукте содержание фосфора, молибдена и азота приблизительно соответствовало указанному Розенгеймом и Пинскером для семизамещенной соли $(CN_3H_6)_7 \cdot [P(Mo_2O_7)_6] \cdot 8H_2O$. Изучение данного препарата под поляризационным микроскопом позволило установить, что большинство зеленых кристаллов

представляет собой соль с отношением P : Mo, равным 1 : 11, загрязненную сферолитами метамолибдата гуанидина. Мелкокристаллический порошок бледно-зеленого цвета также оказался механической смесью метамолибдата гуанидина и соли фосфорно-молибденовой кислоты (1:11).

Таким образом, прибавление даже малых количеств гуанидинкарбоната вызывает разложение гетерополианиона с образованием гуанидиновой соли непредельной кислоты и метамолибдата гуанидина.

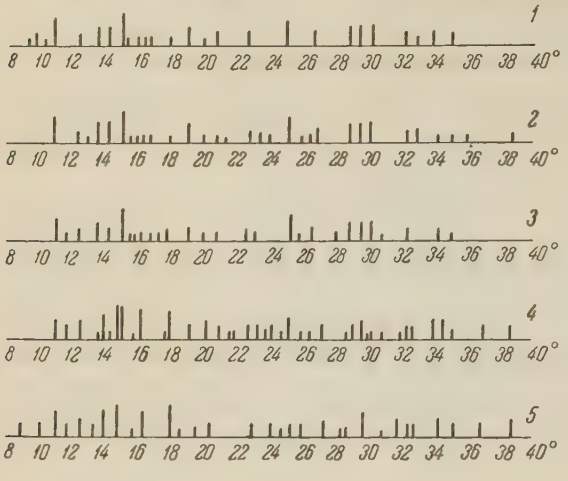


Рис. 3. Сравнение линий дебаеграмм трехзамещенного фосфорномолибдата натрия и продуктов его взаимодействия с NaOH. *1* — трехзамещенный фосфорномолибдат натрия; *2* — препарат 1; *3* — препарат 5; *4* — препарат 2; *5* — лютеофосфорномолибдат натрия; *6* — препарат 3

Было изучено взаимодействие трехзамещенного фосфорномолибдата натрия с NaOH. Исходная соль имела состав $3{,}06Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 23{,}79MoO_3 \cdot 25{,}86H_2O$. Предполагаемый продукт ее гидролиза — лютеофосфорномолибдат натрия — синтезировался по работе ([12]). Соответствующие указанным солям рентгенограммы приведены на рис. 3 (№№ *1* и *5*). Содержание натрия определялось в виде тройного ацетата $NaZn(UO_2)_3 \cdot (C_2H_3O_2)_9 \cdot 6H_2O$. Предварительно гетерополианион осаждался оксихинолином. От избытка последнего освобождались выпариванием фильтрата со смесью концентрированных H_2SO_4 и HNO_3.

К 30% раствору трехзамещенного фосфорномолибдата натрия прибавлялось вычисленное количество 0,25 *N* раствора NaOH (2 моля NaOH на 1 моль $3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot nH_2O$). В результате реакции pH изменялся от 1,4 до 1,8. Полученный раствор испарялся при 60° в вакууме до первоначально взятого объема исходной соли и подвергался фракционированной кристаллизации.

После стояния в течение нескольких дней в вакуум-эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 выпали желтые кристаллы, которые были отделены

Таблица 2

Фракционированная кристаллизация продуктов взаимодействия трехзамещенного фосфорномолибдата натрия с едким натром

№ препарата	Содержание, %				Отношение $Na_2O : P_2O_5 : MoO_3 : H_2O$	Отношение к NH_4Cl
	P_2O_5	MoO_3	Na_2O	H_2O (по разности)		
1	3,364 3,328	80,54 81,54	4,386 4,321	11,71 10,81	2,99 : 1 : 23,61 : 27,46 2,97 : 1 : 24,16 : 25,62	Осадок
2	3,480 3,449	80,38 80,05	— 4,726	— 11,78	1 : 22,77 3,14 : 1 : 22,89 : 26,94	Осадок
3	4,061 4,015	75,18 74,96	5,360 5,857	15,40 15,18	3,02 : 1 : 18,26 : 29,91 3,34 : 1 : 18,42 : 29,83	Нет осадка
4	3,682 3,651	74,40 74,64	— 5,751	— 15,96	1 : 19,93 3,61 : 1 : 20,16 : 34,49	Нет ссадка
5	3,320 3,357	80,52 80,67	4,515 4,516	11,65 11,46	3,11 : 1 : 23,92 : 27,69 3,08 : 1 : 23,70 : 26,93	Осадок
6	1,970 2,097	73,10 74,14	— 8,400	— 15,36	1 : 36 52 9,17 : 1 : 34,86 : 57,77	Нет осадка

г маточного раствора. Судя по анализам (табл. 2, № 1) и рентгенограмме (рис. 3, № 2), данная фракция состояла из не вступившей в реакцию трехзамещенной соли. Ее раствор дает с гуанидиннитратом и NH_4Cl осадки желтого цвета. Кристаллы хорошо растворимы в ацетоне. Следующая фракция кристаллов (табл. 2, № 2), полученная при последовательном испарении раствора, представляла собой смесь трехзамещенного фосфорномолибдата натрия и лютесфосфорномолибдата натрия (рис. 3, № 4). Третья фракция представляла собой почти чистый лютеофосфорномолибдат (табл. 2, № 3; рис. 3, № 6). Исследование иммерсионным методом показало, что эта фракция представляет собой однородную фазу. Кристаллы характеризуются следующими показателями преломления: $n_g = 1{,}801$; $n_p = 1{,}742$. Рассмотрение четвертой фракции (табл. 2, № 4) под поляризационным микроскопом показало, что в ней присутствуют две твердых фазы. Основной фазой являются кристаллы лютесоли, другая присутствует в небольшом количестве. Судя по суммарному анализу фракции, она должна быть метамолибдатом натрия, так как соотношение P : Mo во всей фракции выше чем 1 : 9 и составляет примерно 1 : 10.

Остаток маточного раствора стоял еще несколько дней в вакуум-эксикаторе до полного испарения. Полученный твердый продукт обрабатывался ацетоном. Раствор испарялся при комнатной температуре. Выделяющийся из него сухой остаток подвергался исследованию. Результаты анализа и рентгенограмма доказывают идентичность этого препарата с трехзамещенным фосфорномолибдатом натрия предельного ряда (табл. 2, № 5; рис. 3, № 3). Нерастворимая в ацетоне часть (табл. 2, № 6) характеризуется содержанием молибдена более высоким, чем требуется для предельных соединений (отношение P : Mo 1 : 16). Это несомненно зависит от примеси метамолибдата натрия, так как в осадке, полученном при действии гуанидиннитрата обнаруживаются сферолиты метамолибдата гуанидина. Реакция взаимодействия трехзамещенного фосфорномолибдата с едким натром, очевидно, идет по схеме:

$$2\,(3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3 \cdot n\,H_2O) + 6NaOH \rightarrow 2\,(3\,Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18\,MoO_3 \cdot n\,H_2O) + 3\,(Na_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot n\,H_2O).$$

На основе полученных данных следует сделать окончательный вывод, что существование высокозамещенных фосфорномолибдатов гуанидина и натрия не подтверждается. Уже при незначительном повышении pH происходит частичное отщепление аддендов внутренней сферы из гетерополианиона предельного ряда с образованием непредельных фосфорномолибдатов и метамолибдата.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Miolati, J. prakt. Chem., (2), **77**, 417 1908). [2] A. Rosenheim, Zs. anorg. Chem., **89**, 224 (1914). [3] A. Rosenheim, J. Pinsker, Zs. anorg. Chem., **70**, 73 (1911). [4] Е. А. Никитина, ЖОХ, **10**, 779, 997 (1940). [5] Е. А. Никитина, ЖОХ, **19**, 967 (1949). [6] Е. А. Никитина, Н. Е. Кулакова, Журн. неорг. хим., **4**, 571 (1959). [7] Б. В. Некрасов, ЖОХ, **11**, 373 (1941). [8] Викт. И. Спицын, Е. А. Фабрикова, ДАН, **106**, 84 (1956). [9] A. Rosenheim, Zs. anorg. Chem., **96**, 146 (1916). [10] A. Rosenheim, J. Felix, Zs. anorg. Chem., **79**, 299 (1913). [11] A. Rosenheim, J. Jaenicke, Zs. anorg. Chem., **101**, 248 (1917). [12] A. Rosenheim, A. Traube, Zs. anorg. Chem., **91**, 99 (1915).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ХИМИЯ

Я. СТРАДИНЬ, О. НЕЙЛАНД, Я. ФРЕЙМАНИС и академик АН ЛатвССР Г. ВАНАГ

ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ 2-НИТРО- И 2-ОКСИМИНОИНДАНДИОНА-1,3

Строение нитро- и нитрозопроизводного индандиона-1,3 представляет теоретический интерес ввиду возможности существования этих соединений в различных валентных структурах. Данные титрования бромом по К. Майеру и чрезвычайно высокая кислотность 2-нитроиндандиона-1,3 говорят о том, что в водных растворах мы имеем дело с нитроновой кислотой ([1,2]). Спектры поглощения в ультрафиолете показали, что в мало полярных растворителях существует нитродикетоформа, а в полярных растворителях 2-нитроиндандион-1,3 полностью диссоциирован и поглощающим агентом является его анион, которому была приписана мезомерная структура ([3]). 2-Оксиминоиндандион-1,3 обладает рядом специфических свойств, вследствие чего дискутировался вопрос, является ли это соединение оксимом индантриона или 2-нитрозоиндандионом-1,3 ([4-7]).

С целью выяснения истинной структуры названные соединения и некоторые их соли изучались при помощи и.-к. спектроскопии и полярографии.

Экспериментальная часть

Для исследования брались: 2-нитроиндандион-1,3 (безводный, т. пл 110° С) и дигидрат (т. пл. 126°), натриевая соль 2-нитроиндандиона-1,3, 2-оксиминоиндандион-1,3, его натриевая и тетраэтиламмониевая соли, а также натриевая соль 2-метилиндандиона-1,3.

Поскольку наблюдались различия между 2-оксиминоиндандионом-1,3, кристаллизованным из воды и из ледяной уксусной кислоты ([7]), то были изучены оба вещества, причем и.-к. спектры веществ в твердом виде, а также у.-ф. спектры и полярограммы водных растворов оказались идентичными. Точки плавления при медленном нагревании для обоих веществ оказались ~202—203°; меняя скорость нагревания мы получили т. пл. до 213—214°. 2-Оксиминоиндандион-1,3, перекристаллизованный из разбавленной HCl, в остальном тождественный, несколько отличается по и.-к.спектру.

И.-к. спектры были сняты для взвешенных в парафиновом масле веществ, в некоторых случаях и для растворов. Соответствующие волновые числа и относительные проценты поглощения представлены в табл. 1. Были сняты полярограммы водных растворов 2-нитроиндандиона-1,3, 2-оксиминоиндандиона-1,3, этилового эфира индандионкарбоновой кислоты, индандиона-1,3 в буферах Бриттона — Робинсона в интервале pH от 2 до 10 на фоне 0,1 *N* KCl. Уравнения зависимости потенциала полуволны ($E_{1/2}$) от pH для полярографических волн даны в табл. 2. Экспериментальные работы проведены на приборах ИКС-12 и полярографе Гейровского.

Обсуждение результатов

В и.-к. спектре 2-оксиминоиндандиона-1,3 в области двойных связей появляются частоты колебаний ароматического ядра (1590 $см^{-1}$),двух C=O-групп (1700 и 1735 $см^{-1}$) и смещенные, по сравнению с подобными оксима-

Таблица 1

Наиболее характерные частоты изученных соединений

Соединение	Среда	ν (см⁻¹) *
Нитроиндандион-1,3 (безводный)	Парафиновое масло	1445 (96); 1559 (100); 1616 (90); 1641 (45); 1658 (43); 1715 (87)
Нитроиндандион-1,3 (дигидрат)	То же	1350 (86); 1594 (83); 1620 (81); 1638 (87); 1653 (89); 1692 (66)
атриевая соль 2-нитроиндандиона-1,3	То же	1358 (96); 1600 (91); 1643 (97); 1665 (98); 1698 (67);
Нитроиндандион-1,3 (безводный)	Абс. C_2H_5OH	1600; 1641; 1663
Оксиминоиндандион-1,3 (из воды)	Парафиновое масло	1593 (76); 1614 (52); 1698 (99); 1735 (84); 3180 (74)
Оксиминоиндандион-1,3 (из CH_3COOH)	То же	1592 (70); 1610 (53); 1701 (87); 1734 (77); 3180 (73)
Оксиминоиндандион-1,3 (из HCl)	То же	1588 (54); 1610 (41); 1701 (74); 1737 (47); 3250 (47); 3425 (44)
Натриевая соль 2-оксиминоиндандиона-1,3	То же	1591 (70); 1661 (87)
етраэтиламмониевая соль 2-оксиминоиндандиона-1,3	То же	1585 (76); 1655 (86)
етраэтиламмониевая соль 2-оксиминоиндандиона-1,3	Ацетонитрил	1598 (45); 1656 (81)
Натриевая соль 2-метилиндандиона-1,3	Парафиновое масло	1500 (98); 1511 (98); 1569 (70); 1590 (50)

* В скобках дано относительное значение процентов поглощения для данной частоты.

Таблица 2

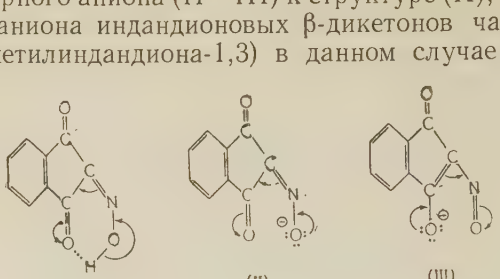
Зависимость $E_{1/2}$ от pH для полярографических волн (E даны по отношению к насыщ. Hg_2Cl_2)

Соединение	Уравнение первой волны (весь интервал pH) $E_{1/2}$ (в)	Уравнение второй волны	Уравнение третьей волны	Уравнение четвертой волны (щелочная среда) $E_{1/2}$ (в)
		кислая среда $E_{1/2}$ (в)		
Индандион-1,3	—	—0,61—0,080 pH	—0,85—0,022 pH	—1,40
Этиловый эфир индандион-1,3 карбоновой кислоты	—	—0,44—0,086 pH	—0,84—0,080 pH	—1,42
-Оксиминоиндандион-1,3	+0,50—0,102 pH	—0,49—0,074 pH	—0,85—0,050 pH	—1,46
-Нитроиндандион-1,3	—0,20—0,093 pH	—0,49—0,070 pH	—0,86—0,054 pH	—1,47

и (1626—1629 см$^{-1}$) ([8]), частоты C = N-связи (1610 см$^{-1}$). Интенсивную посу при 3180 см$^{-1}$ следует приписать сильно ассоциированной —OH-группе. Отсюда следует, что 2-оксиминоиндандион-1,3 существует в виде структуры (I) с прочной внутримолекулярной водородной связью, причем ледует также предположить в реальной молекуле некоторое перераспределение электронной плотности, обусловливающей смещение C = N-полосы повышение кислотных свойств соединения (pK 5,75), по сравнению с оксиами.

Наряду с этим, при кристаллизации вещества из HCl возможно также выделение модификации с другого рода водородной связью, вероятно межмолекулярной. Этим объясняются повышенные OH-частоты при 3250 и 3420 $см^{-1}$.

Для солей 2-оксиминоиндандиона-1,3 характерна частота при 1655—1665 $см^{-1}$, что говорит о значительной деформации всех связей в анионе и о близости мезомерного аниона (II—III) к структуре (II), поскольку характерная для энолятаниона индандионовых β-дикетонов частота ~1510 $см^{-1}$ (как у аниона 2-метилиндандиона-1,3) в данном случае отсутствует.

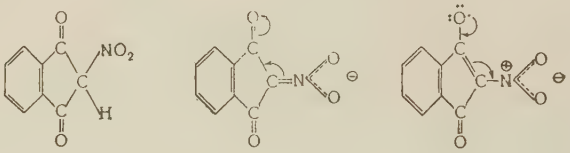


(I) (II) (III)

(Имеется в виду равноценность обоих карбонильных групп.)

В спектре твердого безводного 2-нитроиндандиона-1,3 существуют частоты симметричных и антисимметричных колебаний нитрогруппы (1445 и 1560 $см^{-1}$), а также колебания ароматического ядра (1616 $см^{-1}$) и карбонильных групп (1715 $см^{-1}$), как в индандионе-1,3 ([9]). Из этого следует существование безводного 2-нитроиндандиона-1,3 в нитродикетсформе (IV).

В спектре дигидрата и натриевой соли 2-нитроиндандиона-1,3 обнаруживаются частоты мезомерного аниона, по структуре близкого к ациформе (V), а именно характерная частота при 1640 $см^{-1}$ (несколько пониженная) колебаний C=N-связи ациформы (1660 $см^{-1}$) ([10]) и частоты сильно деформированных колебаний C=O (1660 и 1690 $см^{-1}$). В спектре дигидрата, кроме того, при 1620 $см^{-1}$, вероятно, проявляются колебания молекулы воды ([11]). Частота 1350—1360 $см^{-1}$, по-видимому, может быть приписана колебаниям нитрогруппы в ациформе.



(IV) (V) (VI)

Таким образом, безводный 2-нитроиндандион-1,3 и дигидрат различаются между собою не только кристаллизационной водой, но являются двумя соединениями с различной структурой. Нитродикетоформа не только в полярных растворителях (вода, алкоголь), но и в твердом виде при контакте с водяными парами стремится перейти в ионную форму (V—VI), на примесь которой в безводном 2-нитроиндандионе-1,3 указывают слабые полосы при 1641 и 1658 $см^{-1}$.

В полярограммах водных растворов 2-оксиминоиндандиона-1,3 и 2-нитроиндандиона-1,3 волны, лежащие при более отрицательных потенциалах, обусловлены восстановлением карбонильных групп индандионового цикла (вернее, соответствующих анионов). Первая волна, в случае 2-оксиминоиндандиона-1,3, появляется в районе очень положительных потенциалов, где обыкновенно имеет место восстановление — N=O-группы ($E_{1/2}$ оксимов более чем на 1в отрицательнее). Характер первой волны 2-нитроиндандиона-1,3 также говорит скорее о восстановлении нитрогруппы, нежели ациформы, поскольку $E_{1/2}$ близок к потенциалам восстановления нитрогруппы алифатических нитросоединений (ациформа нитропарафинов у ртутного капельного электрода не восстанавливается вовсе ([12])).

Противоречие между полярографическими данными, говорящими якобы наличии нитрозо- и нитрогруппы в изучаемых соединениях, и данными ..-к. спектроскопии удается разрешить, если учесть, что появление полярографической волны связано с вступлением молекулы (или иона) электродную реакцию. Поскольку нитрозо- и нитрогруппы восстанавли-аются значительно легче оксимино- и соответственно ацинитрогруппы, то азванные мезомерные анионы, проявляя возможность своей двойственной реакционной способности, у электрода реагируют как нитрозо- или нитро-оединения. При этом процессом, определяющим электродную реакцию, вляется не процесс перераспределения электронной плотности в анионе, процесс диффузии аниона к электроду, поэтому полярографические волны меют характер диффузионных, а не кинетических волн.

Эти примеры показывают, что из полярографических данных не всегда позволительно делать однозначные выводы о строении соединений, подобных изученным.

Институт органического синтеза
Академии наук ЛатвССР

Поступило
21 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Wanag, J. Bungs, Ber., **75**, 987 (1942). [2] Г. Ванаг, Нитроиндандион, Рига, 1954, стр. 6. [3] G. Vanag, J. Eiduss, S. Hillers, Latvijas PSR zinatnu Akademijas vēstis, № 8 (25), 21 (1949); ДАН, **79**, 977 (1951). [4] W. Teeters, R. Shriner, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3026 (1933). [5] G. Wanag, A. Lode, Ber., **72**, 49 (1939). [6] A. Schönberg, W. J. Avad, J. Chem. Soc., **1950**, 72. [7] Э. Гудриниеце, Г. Ванаг, ЖОХ, **24**, 727 (1954). [8] U. E. Ungnade, L. W. Kissinger, J. Org. Chem., **23**, 1794 (1958). [9] A. Mustafa, A. H. E. Harhash, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1649 (1956). [10] J. P. Freemann, K. S. McCallum, J. Org. Chem., **21**, 472 (1956). [11] R. Mutter, R. Mecke, W. Lüttke, Zs. phys. Chem., Neue Folge, **19**, 83 (1959). [12] W. J. Seagers, P. I. Elving, Proc. I Intern. Polarogr. Meet., P. 1, Prague, 1951, p. 281.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ХИМИЯ

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Я. М. ПАУШКИН и А. А. ПРОХОРОВА

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИАЛЛИЛБОРА И ТРИВИНИЛБОРА

В последние годы опубликовано большое количество работ, описывающих методы получения и свойства целого ряда новых бороорганических соединений. Работы по синтезу и изучению свойств ненасыщенных соединений бора появились совсем недавно и не являются исчерпывающими ([1-3]). Относительно получения триаллилбора имеется только одно патентное указание ([4]), согласно которому он получается взаимодействием триаллилбората с магнийбромаллилом с выходом 33% от теории. Тривинилбор в виде смеси был получен из винилнатрия и диметилборбромида ([5,6]).

В настоящем сообщении описаны способы получения триаллилбора через фтористый бор и магнийбромаллил, треххлористый бор и магнийбромаллил, а также фтористый бор и магнийхлораллил.

Недавно предложен метод получения магнийбромвинила в тетрагидрофуране ([6]). Мы применили этот синтез впервые для получения тривинилбора. Он получен нами и в среде эфира, при этом удалось избежать разложения магнийбромвинила на этилен и ацетилен ([7]). Все опыты проводились в среде тщательно очищенного от кислорода азота.

Экспериментальная часть

Взаимодействие фтористого бора с магнийбромаллилом. Опыты проводили в четырехгорлой колбе емкостью 0,5 л, снабженной мешалкой, термометром, газовводом для подачи азота и обратным холодильником, в которую загружали реагенты в следующем соотношении: магний 48 г, бромистый аллил 60 г, эфират фтористого бора 37 г, абс. эфир 500 мл. После подачи всего количества смеси реакционная масса перемешивалась дополнительно в течение одного часа. Затем от реакционной смеси при атмосферном давлении на масляной бане (80—100°) отгонялся эфир, после чего отгонялась бесцветная прозрачная, воспламеняющаяся на воздухе фракция, т. кип. 62—65° (15 мм), выход 92%, d_4^{20} 0,7178, бромное число 340 (вычислено 358,2), мол. вес 134 и 136 (вычислено 134).

Найдено %: C 80,16; H 11,39; B 8,45
$(CH_2=CH-CH_2)_3B$. Вычислено %: C 80,6; H 11,19; B 8,21

Взаимодействие фтористого бора с магнийхлораллилом. По описанной выше методике из 23,8 г магниевых стружек, 19 г свежеперегнанного эфирата фтористого бора и 50 г хлористого аллила в 300 мл абс. эфира было получено 1,5 г (выход 10%) триаллилбора (фракция с т. кип. 62—65°).

Найдено %: C 80,70; H 11,50; B 7,80
$(CH_2=CH-CH_2)_3B$. Вычислено %: C 80,60; H 11,92; B 8,21

Взаимодействие треххлористого бора с магнийбромаллилом. Методика проведения опыта и обработка реакционной смеси сохранялась такой же, как и в первом случае. Из 24 г магниевых стружек, залитых 250 мл абс. эфира, 80 г бромистого аллила и 12,9 г

треххлористого бора, было получено 1,49 г (выход 10%) триаллилбора (фракция с т. кип. 62—65°).

Найдено %: C 80,60; H 11,30; B 8,1
$(CH_2 = CH - CH_2)_3B$. Вычислено %: C 80,60; H 11,19; B 8,21

Физико-химические свойства идентичны триаллилбору, полученному в первом случае.

Взаимодействие фтористого бора с магнийбромвинилом в среде тетрагидрофурана. В четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, воронкой, охлаждаемой сухим льдом, и газовводом, загружали 12,15 г магниевых стружек и 125 мл сухого тетрагидрофурана. После заполнения системы азотом в колбу бросали кристаллик йода для инициирования реакции и постепенно прикапывали 54,96 г бромистого винила. Реакция происходила очень энергично. Реакционную смесь нагревали при 80° в течение часа. К полученному реактиву Гриньяра добавляли 22,3 г комплекса фтористого бора с тетрагидрофураном, в 35 мл тетрагидрофурана. Реакция начиналась сразу и шла равномерно в течение 2 час. По окончании реакции из этой же колбы отгоняли тетрагидрофуран, а затем жидкость, кипящую в пределах 75—85° и представляющую собой смесь тетрагидрофурана с тривинилбором. Тщательной разгонкой разделить смесь не удалось. Тривинилбор был выделен при действии на эту смесь пиридина в виде комплекса $(C_2H_3)_3B \cdot C_5H_5N$, представляющего собой белые кристаллы, легко расплывающиеся на воздухе. Т. кип. 78—79°/6 мм, мол. вес. 172, 174 (вычислен 171).

Найдено %: B 5,94; 6,02
$(C_2H_3)_3B \cdot C_5H_5N$. Вычислено %: B 6,4

Анализ на бор проводился по методике, предложенной Б. М. Михайловым и Т. А. Щеголевой ([8]). Выход тривинилбора 67%.

Замена тетрагидрофурана после получения магнийбромвинила другими растворителями (эфир, вазелиновое масло, изопропилбензол) снижала выход тривинилбора (выделенного также в виде комплекса с пиридином).

Взаимодействие фтористого бора с магнийбромвинилом в среде эфира. В четырехгорлую колбу загружали 24 г магниевых стружек и 250 мл абс. эфира. Реакцию инициировали кристалликом йода. Из капельной воронки, охлаждаемой сухим льдом, прикапывали смесь, состоящую из 27 г бромистого винила и 36 г эфирата фтористого бора. Реакция начиналась сразу же и шла равномерно в течение всего опыта. Выделяющийся ацетилен улавливали аммиачным раствором полухлористой меди, а этилен — бромной водой. По окончании реакции смесь нагревали в течение 30 мин. при 75°. Из этой же колбы медленно отгоняли серный эфир, поддерживая температуру бани не выше 60°. Затем температуру постепенно повышали до 150° и при этом отгонялась фракция, кипящая при 79,5° и представляющая собой бесцветную, прозрачную, самовоспламеняющуюся жидкость с характерным запахом борорганического соединения. Выход 70%, d_4^{20} 0,6812.

Найдено %: B 11,5; 10,98
$(CH_2=CH)_3B$. Вычислено %: B 11,9

Таким образом, впервые был получен тривинилбор в виде индивидуального соединения и впервые проведен его синтез в серном эфире через магнийбромвинил. Выход ацетилена и этилена незначительный.

Поступило
15 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] T. D. Parsons, D. M. Ritter, J. Am. Chem. Soc., 76, 1710 (1954). [2] R. E. Lyle, E. J. DeWitt, J. C. Pattison, J. Org. Chem., 21, 61 (1956). [3] H. Hartman, K. H. Birr, Ang. Chem., 68, 247 (1956). [4] Masao Kadonaga, Kunihiko Jino, Japan. pat., 7019 (1954); Chem. Abstr., 4196 (1956). [5] В. Яровский, ЖРХО, 40, 782 (1908). [6] H. Normant, C. R., 239, 1510 (1954). [7] V. Kretinsky, Ber., 55, 2773 (1922). [8] Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, ДАН, 108, № 3, 483 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ХИМИЯ

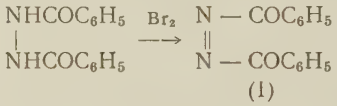
Ю. С. ШАБАРОВ, Н. И. ВАСИЛЬЕВ и Р. Я. ЛЕВИНА

ДИБЕНЗОИЛДИИМИД (АЗОДИБЕНЗОИЛ) В ДИЕНОВОМ СИНТЕЗЕ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 9 VII 1959)

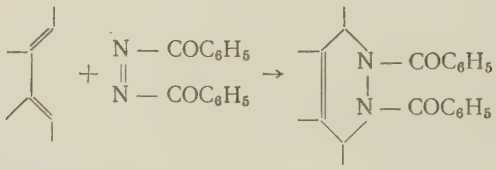
Из диенофилов с активной — N = N-связью до сего времени в диеновый синтез вводились лишь производные азодикарбоновой кислоты. В настоящей работе изучена возможность применения в диеновом синтезе дибензоилдиимида, в котором —N = N-связь активирована двумя карбонильными группами.

Дибензоилдиимид (I) синтезировался окислением дибензоилгидразина бромом (в литературе описано окисление хлором ([1])):



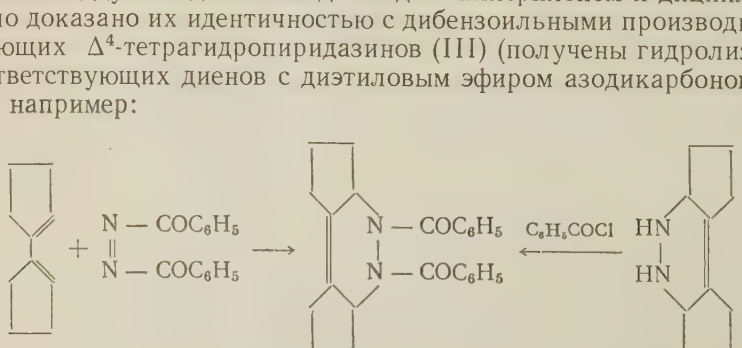
(I)

Диеновый синтез проводился в эфире при комнатной температуре. Таким путем были получены аддукты с пипериленом, 2,3-диметилбутадиеном, дициклопентенилом и фенилбутадиеном. Выход N,N′-дибензоил- Δ^4-тетрагидропиридазинов (II) составлял 70—80%.



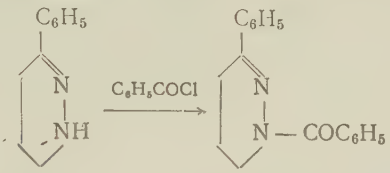
Попытки ввести 1,4-дифенилбутадиен в диеновый синтез с дибензоилдиимидом оказались безуспешными. Это объясняется малой активностью 1,4-дифенилбутадиена (известно, что и с таким активным диенофилом, как диэтиловый эфир азодикарбоновой кислоты, он взаимодействует с заметной скоростью лишь при нагревании ([2])).

Строение аддуктов дибензоилдиимида с пипериленом и дициклопентенилом было доказано их идентичностью с дибензоильными производными соответствующих Δ^4-тетрагидропиридазинов (III) (получены гидролизом аддуктов соответствующих диенов с диэтиловым эфиром азодикарбоновой кислоты ([3])), например:



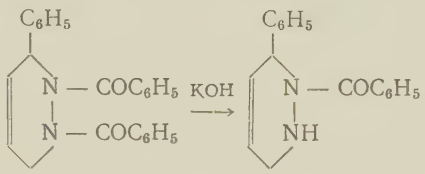
(II) (III)

Пробы смешанного плавления не показали депрессии. Из аддукта (IV) фенилбутадиена с дибензоилдиимидом (3-фенил-1,2-дибензоил-Δ^4-тетрагидропиридазина) при нагревании с эквимолекулярным количеством спиртовой щелочи был получен продукт частичного гидролиза — N-бензоил-3-фенилтетрагидропиридазин (V), который отличался по температуре плавления от монобензоилтетрагидропиридазина (VII), полученного бензоилированием 3-фенил-Δ^2-тетрагидропиридазина (VI):



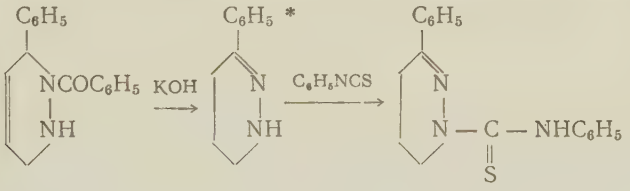
(VI) (VII)

Таким образом, было показано, что при частичном гидролизе дебензоильного производного Δ^4-тетрагидропиридазина отщепляется бензоильная группа, наиболее удаленная от ароматического заместителя.



(IV) (V)

При дальнейшем гидролизе полученное нами монобензоильное производное переходило в 3-фенил-Δ^2-тетрагидропиридазин (VII) (получается также при нагревании исходного аддукта с избытком щелочи), идентифицированный по продукту присоединения к фенилизотиоцианату:



(V) (VI)

Проба смешанного плавления с тем же производным, полученным из заведомого 3-фенил-Δ^2-тетрагидропиридазина, не показала депрессии.

Таким образом, показано, что дибензоилдиимид является активным диенофилом — реагирует на холоду с диенами сопряженного типа, образуя N,N′-дибензоил-Δ^4-тетрагидропиридазины, строение которых доказано встречными синтезами.

Экспериментальная часть

Дибензоилдиимид (азодибензоил). 60 г дибензоилгидразина (получали из хлористого бензоила и солянокислого гидразина ([5])) растворяли в 1,5 л 0,22 *N* водного раствора NaOH; к раствору добавляли 0,5 л эфира и при перемешивании вводили по каплям 88 г брома (при комнатной температуре). После того как была введена приблизительно одна треть всего количества брома, начинали одновременно добавлять раствор

* Перемещение двойной связи к азоту в процессе гидролиза описано на примере аддуктов диэтилового эфира азодикарбоновой кислоты с арилбутадиенами ([2,4]).

8,8 г NaOH в 1 л H_2O (прибавление реагентов занимает 1,5—2 часа); затем реакционную смесь перемешивали еще 1 час. Эфирный слой отделяли и промывали раствором тиосульфата натрия; кристаллическая масса, оставшаяся после отгонки растворителя, представляла собой дибензоилдиимид, пригодный для дальнейшего применения; выход 25%; т. пл. 119°; литературные данные ([6]): т. пл. 118°.

Диеновый синтез. Аддукты дибензоилдиимида с диенами получались по общей методике. Смесь эквимолекулярных количеств (по 0,05 мол.) дибензоилдиимида и соответствующего диена в 50 мл эфира оставляли стоять при комнатной температуре на 6 час. Полученную после удаления эфира бесцветную кристаллическую массу перекристаллизовывали из спирта.

1,2-Дибензоил-3-метил-Δ^4-тетрагидропиридазин (из пиперилена); выход 70%; т. пл. 121—122°.

	Найдено %:	C 74,58; 74,73;	H 6,21; 6,21;	N 9,07; 9,28
$C_{19}H_{18}O_2N_2$.	Вычислено %:	C 74,49;	H 5,92;	N 9,14

1,2-Дибензоил-4,5-диметил-Δ^4-тетрагидропиридазин (из 2,3-диметилбутадиена); выход 70%; т. пл. 162—163°.

	Найдено %:	C 74,71; 74,76;	H 6,11; 6,18;	N 8,77; 8,72
$C_{20}H_{20}O_2N_2$.	Вычислено %:	C 74,97;	H 6,29;	N 8,75

1,2-Дибензоил-3,4,5,6-бис-циклопентано-Δ^4-тетрагидропиридазин (из дициклопентенила); выход 75%; т. пл. 201—202°. Смешанная проба с заведомым дибензоил-бис-циклопентанотетрагидропиридазином (II) плавилась при 201—202° (без депрессии); литературные данные ([3]): т. пл. 201—202°.

1,2-Дибензол-3-фенил-Δ^4-тетрагидропиридазин (из фенилбутадиена); выход 80%; т. пл. 143,5 — 144°.

	Найдено %:	C 77,92; 78,01;	H 5,56; 5,47;	N 8,41; 8,45
$C_{24}H_{20}O_2N_2$.	Вычислено %:	C 78,24;	H 5,47;	N 8,69

Гидролиз 1,2-дибензоил-3-фенил-Δ^4-тетрагидропиридазина (IV). Частичный гидролиз проводили 6-часовым нагреванием эквимолекулярных количеств аддукта и щелочи (по 0,022 мол.) в 40 мл этилового спирта. Выпавший осадок бензоата калия отфильтровывают; при стоянии спиртового раствора выкристаллизовывается 2-бензоил-3-фенил-Δ^4-тетрагидропиридазин (V). Выход 90%, т. пл. 119—119,5°.

	Найдено %:	C 77,25; 77,52;	H 6,12; 6,01;	N 10,28; 10,34
$C_{17}H_{16}ON_2$.	Вычислено %:	C 77,25;	H 6,10;	N 10,60

Полный гидролиз проводили в тех же условиях, что и частичный, с тем лишь различием, что на то же количество аддукта (0,22 мол.) брали 0,66 мол. KOH. После отделения выпавшего бензоата калия реакционную смесь разбавляли равным объемом воды и подкисляли 2 *N* HCl до нейтральной реакции. Продукт гидролиза экстрагировали эфиром, эфирный раствор сушили сульфатом магния и, отогнав растворитель, перегоняли 3-фенил-Δ^2-тетрагидропиридазин (VII) в вакууме; выход 85%; т. кип. 165—166° (10 мм); литературные данные ([2]): т. кип. 160° (8 мм).

3-Фенил-Δ^2-тетрагидропиридазин получается также и из продукта частичного гидролиза при нагревании последнего с избытком спиртовой щелочи в течение 6 час. Продукт присоединения к фенилизотиоцианату — анилид-3-фенил-Δ^2-тетрагидропиридазин-1-тиокарбоновой кислоты плавился при 106—108°; литературные данные ([2]): т. пл. 107—108°.

Бензоилирование 3-фенил-Δ^2-тетрагидропиридазина проводили по методике, предложенной для Δ^2-пиразолинов (7). Выход 1-бензоил-3-фенил-Δ^2-тетрагидропиридазина (VII) 75%; т. пл. 111,5—112°.

	Найдено %:	C 77,12; 77,00;	H 6,14; 6,12;	N 10,59; 10,42
$C_{17}H_{16}ON_2$.	Вычислено %:	C 77,25;	H 6,10;	N 10,60

Смешанная проба VII с 2-бензоил-3-фенил- Δ^4-тетрагидропиридазином (V) плавилась с депрессией (при 95—96°).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. Horner, W. Haumann, Lieb. Ann., **587**, 93 (1954). [2] Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров и др., ДАН, **121**, 303 (1958). [3] Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, Г. Г. Кузьмин, ДАН, **127**, № 1 (1959). [4] K. Alder, H. Niclas, Lieb. Ann., **585**, 81 (1954). [5] Синтезы органических препаратов, Сборн. 2, ИЛ, 1949, стр. 120. [6] E. Mohr, J. Prakt. Chem., (2) **70**, 289 (1904). [7] В. В. Ершов, А. Н. Кост, Б. Евреинова, ДАН, **113**, 813 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИ

Н. А. БАХ и ТУН ТЯНЬ-ЧЖЭНЬ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАДИАЦИОННОГО ОКИСЛЕНИ *н*-ГЕПТАНА И *н*-НОНАНА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 VII 1959)

Из полученных ранее в нашей лаборатории данных по радиационном окислению углеводородов можно было заключить, что протекающие пр обыкновенной температуре реакции характеризуются нецепным радикал ным механизмом (1). С другой стороны, было установлено, что при повыше ной температуре γ-излучение инициирует в аналогичных системах цепны окислительные процессы (2) и что цепное радиационное окисление мож иметь место и при обыкновенной температур как в случае изопропилбензола (3). Для разгр ничения этих механизмов, представляющей принципиальный и практический интерес, мож но использовать зависимость кинетики реакци от температуры и от интенсивности излучени

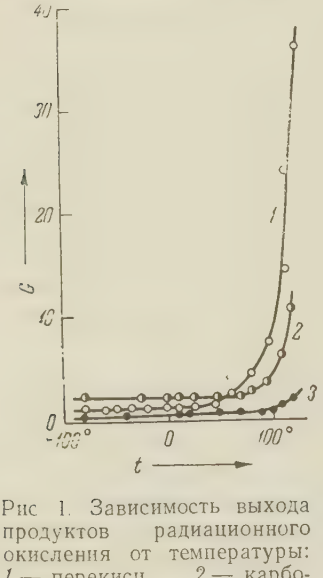


Рис 1. Зависимость выхода продуктов радиационного окисления от температуры: *1* — перекиси, *2* — карбонильные соединения, *3* — кислоты

С этой целью было исследовано образов ние жидкофазных продуктов окисления в *н*-ге тане и *н*-нонане под действием рентгеновско излучения в интервале температур от —80 $+130°$ и мощности дозы от $1 \cdot 10^{14}$ до $8 \cdot 10$ эв/см^3·сек. Облучение проводилось при непр рывном пропускании кислорода в области 0—13 и в ячейках, запаянных после насыщения кислор дом, в области низких температур. Исходные у леводороды тщательно освобождались от следо перекисей и других продуктов окисления, а та же от непредельных. В облученных жидкост определялись перекиси йодометрическим мет дом, дающим сумму гидроперекисей и диа килпероксидов, карбонильные соединения спирты спектрофотометрически, соответствен в виде динитрофенилгидразонов и алкилнитр тов, кислоты путем титрования метилатом на рия в неводной среде. Подробности методики облучения, дозиметрии анализа будут приведены в другом месте.

Для каждой температуры исследовалось накопление продуктов при во растающих дозах. Как уже отмечалось ранее (1), все упомянутые кислоро ные соединения образуются одновременно без индукционных периодо Радиационный выход G, определенный по наклону начального линейно участка кривой роста концентрации с дозой, характеризует процессы р диационного окисления.

На рис. 1 приведены выходы перекисей, карбонильных соединений кислот, образующихся при мощности дозы $7—8 \cdot 10^{15}$ эв/см^3·сек. в *н*-гепта и *н*-нонане. Последний использовался при $t > 70°$; полученные в одинаков условиях выходы продуктов окисления в обоих углеводородах совпада Как видно, для каждого продукта имеется область, в которой выхо

рактеризующийся невысоким значением G (~1—2 молекулы на 100 эв), зависит от температуры, и область, в которой он резко возрастает с мпературой, достигая в случае перекисей 30—40 молекул на 100 эв.

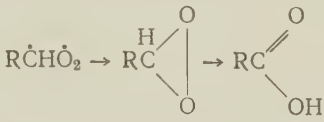
Не зависящие от температуры выходы должны соответствовать реакциям бо не требующим энергии активации, либо протекающим благодаря избыт- энергии, присущему одной из реагирующих частиц. Опираясь на обще- инятые схемы окислительных процессов, можно рассматривать следующие иболее простые пути образования наблюдаемых продуктов:

$$\dot{R} + O_2 \rightarrow R\dot{O}_2; \quad (1)$$

$$R\dot{O}_2 + R\dot{O}_2 \rightarrow ROOR + O_2 \text{ или } R\dot{O}_2 + \dot{R} \rightarrow ROOR; \quad (2)$$

$$R\dot{O}_2 + RH \rightarrow ROOH + \dot{R}; \quad (3)$$

$$R_1R_2HC\dot{O}_2 \rightarrow R_1R_2CO + \dot{O}H \text{ или } R_1R_2HC\dot{O}_2 \rightarrow R_1CHO + \dot{O}R_2; \quad (4)$$



(5)

Из этих реакций только первые две не требуют энергии активации. По- вление с выходом, не зависящим от температуры, не только диалкилпере- исей, но также гидроперекисей, рбонильных соединений и кислот иводит к выводу, что их образо- ание по реакциям замещения и зомеризации обусловлено нали- ием у перекисных радикалов из- тка энергии, благодаря тому что горячие» свободные радикалы, зникающие в облучаемой жид- сти в результате ионизации, воз- уждения и последующих взаимо- йствий, сохраняют некоторый збыток энергии после присоеди- ения кислорода или — что проис- одит некоторое перераспределение нергии.

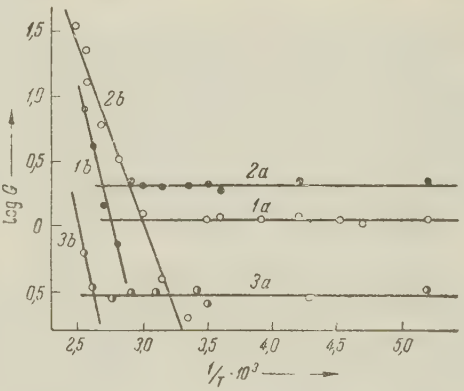


Рис. 2. Зависимость логарифма выхода продуктов окисления от обратной температуры: *1* — перекиси, *2* — карбонильные соединения, *3* — кислоты

Так как число первичных хими- ески активных частиц определяет- я числом актов ионизации, не пре- ышающим нескольких единиц на 00 эв и не зависящим от температуры, рассмотренные реакции должны про- екать с ограниченным выходом, остающимся постоянным в любом темпера- урном диапазоне. При достаточном повышении температуры становится воз- ожным развитие цепей на основе реакции (3). Этот процесс не затрагивает не- епных радикальных реакций и должен просто на них накладываться. Истин- ый выход температурно зависимой реакции, равный разности между на- людаемым выходом и температурно не зависимым, может быть использо- ан для определения энергии активации реакции (2). На рис. 2 данные ис. 1 представлены в координатах log G_1, $1/T$, причем ветви b построены на снования истинных температурно зависимых выходов. Полученные во сем диапазоне, в котором G зависит от температуры, линейные зависимо- ти log G от $1/T$ подтверждают, что для каждого продукта имеет место нало- жение двух независимых механизмов.

Если в случае перекиси рост выхода начинается с ~40°, то для карбо- ильных соединений он наступает лишь с ~70°, а для кислоты с ~100°. то приводит к выводу, что, хотя индукционные периоды не наблюдаются, обавочные карбонильные соединения получаются за счет гидроперекиси,

когда скорость ее образования становится достаточно высокой, а добавоч
ные кислоты, в свою очередь,—из карбонильных соединений. Вероятност
такой зависимости вытекает также из соотношения энергий активации, ко
торые для гидроперекисей, карбонильных соединений и кислот имеют соот
ветственно значения 15, 20 и 20 ккал/моль с точностью 2—3 ккал/моль
Такая же последовательность образования имеет место при термическом
окислении (4). Из этого, однако, не
следует, что в обоих случаях механиз
мы одинаковы, поскольку при радиа
ционном окислении следует ожидать
участия в реакциях радикальных про
дуктов радиолиза. Вопрос об идентич
ности продуктов цепных реакций, про
текающих с участием и без участия
излучения, остается невыясненным.
Данные, полученные с метилолеатом,
указывают на их полное соответствие
(5), окисление *н*-цетана, наоборот,—на
заметные различия (6).

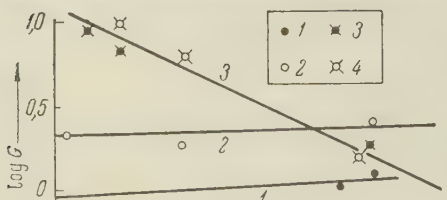


Рис. 3. Зависимость выхода продуктов окисления от мощности дозы: *1* — перекиси при —80°, *2* — карбонильные соединения при +10°, *3* — перекиси при +70°, *4* — карбонильные соединения при +95°

В наших опытах нерадиационное
окисление не вносило осложнений,
ибо оно практически не начиналось
даже при 130° за время облучения,
необходимое для определения радиационного выхода.

Спирты образуются с выходами, близкими к выходам карбонильных со
единений и также характеризующимися двумя температурными областями
Однако в отличие от других продуктов выходы зависят от температуры
в обеих областях: от —75 до +90° зависимость соответствует энергии акти
вации ~2 ккал/моль, выше +90° ~18 ккал/моль. Можно предположить,
что спирты и в первой области образуются не непосредственно из первичных
перекисных радикалов.

В общем случае скорость цепной радиационной реакции связана с ин
тенсивностью излучения I соотношением $dc/dt = aI^n$ или $G = \frac{dc}{I\,dt} = aI^{n-1}$
в случае реакции с квадратичным обрывом цепей $n = {}^1/_2$ и соответственно
$G = a/\sqrt{I}$. На рис. 3 приведены данные для перекиси и карбонильных со
единений в диапазоне от $1{,}1 \cdot 10^{14}$ до $7{,}8 \cdot 10^{15}$ эв/см^3·сек. В условиях незави
симости выхода от температуры, при —80° для перекисей и +10° для кар
бонильных, выход оказывается также не зависящим от мощности дозы (пря
мые *1* и *2*). В области температурной зависимости выход, наоборот, зависит
от мощности дозы. Наблюдаемый выход приводит к значениям $n = 0{,}33$
для перекиси при +77° и $n = 0{,}37$ для карбонильных при +95°. Если
однако, вычесть выходы температурно не зависимых нецепных процессов,
оба значения приближаются к $n = {}^1/_2$ (рис. 3, *3*).

Таким образом, и зависимость от мощности дозы подтверждает, что при
окислении *н*-алканов под действием излучения могут накладываться нецеп
ные радикальные и цепные реакции. Возможность сочетания этих двух
механизмов является общим свойством радиационного окисления, но от
природы облучаемого соединения зависит температура, при которой начи
нают проявляться цепные процессы.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
7 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. А. Бах, В. В. Сараева, ЖФХ, **32**, 209 (1958). [2] Н. М. Эмануэль, ДАН, **111**, 1286 (1956); М. А. Проскурнин, Ю. П. Хмельницкий и др., ДАН, **112**, 886 (1957). [3] M. Durup, Actions chimiques et biologiques des radiations, 4 ser. Paris, 1958, p. 18. [4] А. Г. Кнорре, З. К. Майзус и др., Усп. хим., **26**, 416 (1957). [5] M. T. Slover, L. R. Dugan, J. Am. Oil Chem. Soc., **34**, 333 (1957). [6] Ю. П. Хмельницкий, М. А. Проскурнин и др., Тр. I совещ. по радиац. химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 240.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Г. К. БОРЕСКОВ

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КИНЕТИЧЕСКИМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ИЗОТОПНЫМИ ЭФФЕКТАМИ И МОЛЕКУЛЯРНОСТЬЮ РЕАКЦИИ

Для обратимых химических реакций установлены следующие соотношения ([1]) для кинетических параметров прямой и обратной реакции:

$$\frac{k_2}{k_1} = K^{M_A}; \tag{1}$$

$$E_2 - E_1 = M_A q, \tag{2}$$

где k — константа скорости прямой реакции, k_2 — константа скорости обратной реакции, K — константа равновесия, отвечающая стехиометрическому уравнению с участием одной молекулы вещества А, E_1 — энергия активации прямой реакции, E_2 — энергия активации обратной реакции, q — теплота реакции, отнесенная к одному молю вещества А, M_A — молекулярность реакции в отношении вещества А, равная числу молекул А, вступающих в реакцию при превращении одного активного комплекса.

Сходная величина — стехиометрическое число (ν_r) — была введена О. Гориути, первоначально для реакции, протекающей на водородном электроде ([2]), а в дальнейшем при общем рассмотрении кинетики химических реакций ([3]). Стехиометрическое число показывает, сколько превращений лимитирующей стадии необходимо для вступления в реакцию числа молекул реагирующих веществ, входящего в стехиометрическое уравнение реакции. Если стехиометрическое уравнение записано для одной молекулы реагирующего вещества А, то

$$\nu_r = \frac{1}{M}.$$

Молекулярность зависит от механизма химического процесса, и ее определение существенно для выяснения природы лимитирующего этапа сложных реакций.

Вычисление молекулярности с помощью уравнений (1) и (2) требует раздельного определения скоростей прямой и обратной реакций, что не всегда выполнимо. Более общее значение имеет способ, предложенный Гориути ([4]), основанный на соотношении:

$$M = \frac{V}{\vec{V}} \frac{\Delta\mu}{RT},$$

где V — наблюдаемая скорость реакции, $\vec{V}$ — скорость прямой реакции, $\Delta\mu$ — изменение свободной энергии при достижении реакционной системой равновесия, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Недостатком этого метода является необходимость измерения скорости реакции вблизи состояния равновесия. Определение молекулярности может

быть осуществлено, исходя из соотношения между кинетическими и термодинамическим изотопными эффектами.

Рассмотрим в качестве примера реакцию:

$$A_m^n B + \frac{m}{n} C_n D \underset{\overleftarrow{k_1}}{\overset{\vec{k_1}}{\rightleftharpoons}} C_m B + \frac{m}{n} A_n D, \tag{3}$$

где $\vec{k_1}$ и $\overleftarrow{k_1}$ — константы скорости в прямом и обратном направлении.

Если атом А заменить более тяжелым изотопом A^*,

$$A_m^* B + \frac{m}{n} C_n D \underset{\overleftarrow{k_2}}{\overset{\vec{k_2}}{\rightleftharpoons}} C_m B + \frac{m}{n} A_n^* D, \tag{4}$$

то константы скорости прямой и обратной реакции уменьшаться до $\vec{k_2}$ и $\overleftarrow{k_2}$.

Согласно (1)

$$\frac{\vec{k_1}}{\overleftarrow{k_1}} = K_1^M \tag{5}$$

и

$$\frac{\vec{k_2}}{\overleftarrow{k_2}} = K_2^M, \tag{6}$$

где K_1 и K_2 — константы равновесия реакций (3) и (4).

Разделив (5) на (6), получим:

$$\frac{\vec{k_1}\overleftarrow{k_2}}{\vec{k_2}\overleftarrow{k_1}} = \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^M. \tag{7}$$

Но $\frac{K_1}{K_2} = \alpha$ представляет собой константу равновесия реакции изотопного обмена

$$A_m B + \frac{m}{n} A_n^* D \rightleftharpoons A_m^* B + \frac{m}{n} A_n D \tag{8}$$

или коэффициент разделения изотопов А и A^* при доведении реакции изотопного обмена до состояния равновесия (термодинамический изотопный эффект). Этот коэффициент может быть как больше, так и меньше 1. Будем выбирать направление прямой реакции так, чтобы α был больше 1.

Коэффициент разделения α может быть определен экспериментально, а если известны частоты колебаний молекул, входящих в уравнение (8), вычислен с большой точностью методом статистической термодинамики. $\frac{\vec{k_1}}{\vec{k_2}} = \vec{\beta}$ — кинетический изотопный эффект прямой реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается ее скорость при замене тяжелого изотопа легким. $\frac{\overleftarrow{k_1}}{\overleftarrow{k_2}} = \overleftarrow{\beta}$ — то же для обратной реакции. $\vec{\beta}$ и $\overleftarrow{\beta}$ — всегда больше единицы. Тогда из уравнения (7) находим $\frac{\vec{\beta}}{\overleftarrow{\beta}} = \alpha^M$, т. е. отношение кинетических изотопных эффектов прямой и обратной реакции равно коэффициенту разделения изотопов (термодинамический изотопный эффект) в степени, равной молекулярности реакции.

Таким образом, путем измерения кинетических изотопных эффектов прямой и обратной реакции можно вычислить молекулярность реакции. Поскольку $\overleftarrow{\beta} > 1$, всегда должно иметь место неравенство $\overrightarrow{\beta} > \alpha^{M}$.

Отсюда можно оценить максимально возможное значение молекулярности, что позволяет в определенных случаях сделать выбор между возможными вариантами механизма реакции.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
18 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. К. Боресков, ЖФХ, 19, 92 (1945). [2] J. Horiuti, M. Ikusima, Proc. Imp. Acad., 15, 39 (1939). [3] J. Horiuti, Proc. Japan Acad., 29, 160 (1953). J. Horiuti, J. Res. Inst. Catalysis, 5, № 1, 1 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН УССР Ю. К. ДЕЛИМАРСКИЙ и А. В. ГОРОДЫСКИЙ

О КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПРИ ПОЛЯРОГРАФИРОВАНИИ РАСПЛАВОВ

В электрохимической литературе описаны различные кинетические зависимости, полученные в различных случаях при полярографировании расплавов:

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{i}{i_d - i} \quad ([1,2]); \tag{1}$$

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{(n-m)F} \ln (i_d - i) \quad ([3,4]); \tag{2}$$

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{\alpha (n-m) F} \ln \frac{i}{i_d - i} \quad ([5]), \tag{3}$$

где φ — потенциал электрода, i — ток, i_d — предельный ток, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, F — фарадей, $(n-m)$ — изменение заряда реагирующего вещества, α — коэффициент.

Это кажущееся противоречие может быть преодолено с помощью обычных представлений о кинетике электродных процессов.

Разряд ионов на электроде можно представить в виде трех последовательных стадий:

1) транспортирование ионов к электроду

$$M^{n+}(a_0') \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} M^{n+}(a'); \tag{4}$$

2) электрохимическая реакция

$$M^{n+}(a') + (n-m)\, e \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} M^{m+}(a''); \tag{5}$$

3) транспортирование прореагировавшего вещества от электрода

$$M^{m+}(a'') \underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} M^{m+}(a_0''). \tag{6}$$

При $m = 0$ на электроде будет протекать разряд ионов до металла. Величины k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6 — константы скоростей отдельных стадий процесса; a_0', a', a'', a_0'' — соответственно активности реагирующего вещества в глубине расплава, реагирующего вещества на поверхности электрода, прореагировавшего вещества на поверхности электрода, прореагировавшего вещества вне поверхности электрода.

Скорость стадий (4), (5), (6) может быть вычислена согласно закону действующих масс:

$$i' = k_1 a_0' \exp\left(-\frac{w_1}{RT}\right) - k_2 a' \exp\left(-\frac{w_2}{RT}\right) = \varkappa' a_0' - \varkappa' a'; \tag{7}$$

$$i = k_3 a' \exp\left(-\frac{w_3}{RT}\right) - k_4 a'' \exp\left(-\frac{w_4}{RT}\right) = k' a' \exp\left(-\frac{\alpha \varphi n F}{RT}\right) - k'' a'' \exp\left(\frac{\beta \varphi n F}{RT}\right); \tag{8}$$

$$i'' = k_5 a'' \exp\left(-\frac{w_5}{RT}\right) - k_6 a_0'' \exp\left(-\frac{w_6}{RT}\right) = \varkappa'' a'' \tag{9}$$

(при $a_0'' = 0$).

Член $\exp\left(-\frac{w}{RT}\right)$ учитывает энергию активации процесса, величины w_1, w_2, w_5, w_6 не зависят от потенциала,

$$w_3 = w_0 + \alpha\varphi nF; \tag{10}$$

$$w_4 = w_0 - \beta\varphi nF, \tag{11}$$

а для диффузионного процесса $k_1 = k_2$.

При условии стационарности процесса скорость i' равна скорости i. С другой стороны, скорость i'' не всегда равна скорости i, так как тогда величина a'' могла бы достичь бесконечности согласно формуле (9). При некоторой максимальной величине a'', равной a''_m, скорость i'' также достигает максимума:

$$i''_m = \varkappa'' a''_m. \tag{12}$$

Скорость процесса (5) начинает превышать скорость процесса (6). Происходит накопление прореагировавшего вещества на поверхности электрода. Активность этого вещества до и после i''_m равна

$$a'' = a''_m - \frac{i''_m - i''}{\varkappa''}, \tag{13}$$

активность a' равна

$$a' = \frac{i_d - i}{\varkappa'}, \tag{14}$$

где $i_d = \varkappa' a'_0$. Подставив (13) и (14) в (8), получаем

$$i = K' \frac{i_d - i}{\varkappa'} \exp\left(-\frac{\alpha\varphi nF}{RT}\right) - K''\left(a''_m - \frac{i''_m - i''}{\varkappa''}\right)\exp\left(\frac{\beta\varphi nF}{RT}\right), \tag{15}$$

$$i = \frac{\frac{i_d}{\varkappa'} - \frac{K''}{K'}\left(a''_m - \frac{i''_m - i''}{\varkappa''}\right)\exp\left(\frac{\varphi nF}{RT}\right)}{\frac{1}{K'}\exp\left(\frac{\alpha\varphi nF}{RT}\right) + \frac{1}{\varkappa'}}. \tag{16}$$

Уравнение (16) учитывает различные виды электродной поляризации: электрохимическую (процесс (5)), концентрационную I рода (процесс (4)), концентрационную II рода (процесс (6)). Рассмотрим три отдельных случая, когда одним или двумя из этих процессов можно пренебречь.

1. Скорость разряда большая, величина i_d не превышает i''_m:

$$\frac{1}{K'} \ll \frac{1}{\varkappa'}; \quad i_d \leqslant i''_m. \tag{17}$$

Первым членом знаменателя в уравнении (16) можно пренебречь. Величина i'' равна i. Получим

$$i = \frac{\frac{i_d}{\varkappa'} - \frac{K''}{K'}\frac{i}{\varkappa''}\exp\left(\frac{\varphi nF}{RT}\right)}{\frac{1}{\varkappa'}},$$

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{i}{i_d - i},$$

т. е. уравнение (1).

2. Скорость разряда большая, скорость процесса (6) максимальная:

$$\frac{1}{K'} \ll \frac{1}{\varkappa'}; \quad i'' = i''_m. \tag{18}$$

Получим

$$i = \frac{\frac{i_d}{\varkappa'} - \frac{K''}{K'} a''_m \exp\left(\frac{\varphi nF}{RT}\right)}{\frac{1}{\varkappa'}},$$

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln (i_d - i),$$

т. е. уравнение (2).

3. Скорость разряда ионов играет роль; скоростью процесса, определяемого константой K'', можно пренебречь, особенно при больших потенциалах:

$$K'' \ll K'; \quad |\varphi| \gg |\varphi_p|, \tag{19}$$

где φ_p — равновесный потенциал электрода. Получим

$$i = \frac{\frac{i_d}{\varkappa'}}{\frac{1}{K'} \exp\left(\frac{\alpha \varphi nF}{RT}\right) + \frac{1}{\varkappa'}},$$

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_d - i},$$

т. е. уравнение (3).

Таким образом, уравнение (16) дает возможность вывести все экспериментально наблюденные закономерности, а также предвидеть возможность применения того или другого из уравнений (1), (2), (3).

Если выделение металла проводится на электроде, поверхность которого обновляется, или когда электрод освобождается от выделяющегося металла химическим путем, а также в случае, когда процесс электрохимического восстановления протекает от одной степени до другой ($m \neq 0$), электродная реакция описывается уравнением (1). При достаточно быстрой съемке полярограммы на необновляемых электродах (нестационарный процесс) поверхность электрода насыщается выделяющимся металлом в процессе съемки. Активность (концентрация) этого металла пропорциональна количеству электричества:

$$a'' = k \int_0^t i \, dt. \tag{20}$$

Процесс приближенно описывается уравнением (1).

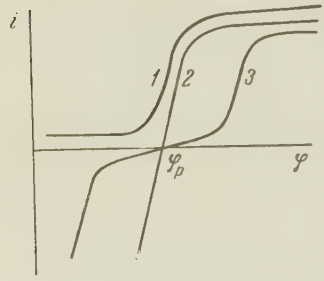


Рис. 1. Полярографические кривые

Когда поверхность электрода покрыта сплошным слоем выделяющегося металла, электродная реакция описывается уравнением (2).

Когда процесс разряда ионов замедленный, электродная реакция описывается уравнением (3). В этом случае вопрос о состоянии выделившегося металла не играет роли, так как скорость обратного процесса ионизации металла мала.

Различные частные кинетические закономерности по-разному отражаются на поляризационных кривых. На рис. 1 кривая *1* соответствует уравне-

нию (1), кривая *2* — уравнению (2), кривая *3* — уравнению (3). Кривая *1* характерна тем, что при любых значениях потенциала ток протекает в одном направлении; кривая *3* — тем, что вблизи равновесного потенциала ток очень медленно изменяется с потенциалом, потенциал полуволны смещен относительно равновесного потенциала.

Возможность применения той или другой кинетической закономерности обычно определяется при исследовании полярограмм в координатах φ, $\lg i$; φ, $\lg(i_d - i)$; φ, $\lg \frac{i}{i_d - i}$. Такое исследование позволяет определить величины предлогарифмических коэффициентов в уравнениях (1)—(3). Вопрос о характере процесса более точно определяется при непосредственном исследовании катодной и анодной ветвей поляризационной кривой и положения кривой относительно равновесного потенциала исследуемого электрода.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук УССР

Поступило
13 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко, ДАН, **91**, 115 (1953); Укр. хим. журн., **19**, 47 (1953). [2] И. Д. Панченко, Укр. хим. журн., **22**, 153 (1956). [3] E. Black, T. De-Vries, Anal. Chem., **27**, 906 (1955). [4] H. Laitinen, C. Liu, W. Ferguson, Anal. Chem., **30**, 1266 (1958). [5] Ю. К. Делимарский, Т. Н. Капцова, Журн. неорг. хим., **3**, 2751 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик В. А. КАРГИН, С. Я. МИРЛИНА и А. Д. АНТИПИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФОРМЫ МОЛЕКУЛ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНСУЛЬФО- И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

Задачей этого исследования являлось изучение электрохимических процессов, происходящих в сополимерах этиленсульфо- и акриловых кислот под действием электростатических сил, и влияния этих процессов на изменение формы их цепей. Исследование проводилось с водными растворами сополимеров этиленсульфо- и акриловой кислот и полиэтиленсульфокислоты. Были проведены исследования вязкости, потенциометрического титрования, электропроводности и кондуктометрического титрования, а также электрономикроскопические исследования.

Сополимеризация этиленсульфоната натрия с акрилатом натрия проводилась при комнатной температуре в течение 36 час. в кварцевых ампулах при облучении ультрафиолетовым светом в атмосфере азота. Выделенные полимерные соли омылялись избытком водного 5% раствора NaOH и очищались двукратным переосаждением из метанола. Полученные сополимеры с 10, 30, 40 и 50% акриловой кислоты не растворялись в диметилформамиде, в котором растворяется акриловая кислота.

Тщательно очищенные электродиализом 0,1% водные растворы сополимеров титровались 0,1 *N* NaOH на ламповом потенциометре со стеклянным электродом. Электропроводность определялась по мостовой схеме со звуковым генератором ЗГ-10 и катодным осциллографом 30-7. Измерения электропроводности проводились в полиэтиленовом сосуде.

Электрономикроскопические исследования проводились на универсальном электронном микроскопе УЭМ-100 при электроноптическом увеличении 18—20000.

Результаты исследования и их обсуждение

Было замечено, что вязкость падает с ростом концентрации сополимера в растворе тем сильнее, чем больше в нем концентрация сульфогрупп.

Очевидно, макромолекулы, свернутые в концентрированных растворах или в присутствии низкомолекулярных солей, при разбавлении выпрямляются в жесткий цилиндр вследствие сильного электростатического взаимодействия сегментов. Можно было ожидать увеличения вязкости растворов сополимера с ростом pH соответственно увеличению степени диссоциации полиакриловой кислоты, а следовательно, и заряда макромолекулы. Оказалось, что зависимость относительной вязкости от pH для сополимеров этиленсульфо- и акриловой кислот обнаруживает минимум в точке нейтрализации сульфогрупп (рис. 1) и проходит через максимум в точке нейтрализации акриловой кислоты. У сополимеров с малым содержанием акриловой кислоты максимум на кривой вязкости совсем исчезает.

Минимум на кривой вязкости наиболее резко выражен при приблизительно равном содержании этиленсульфо-и карбоксильных групп в сополимере. Появление минимума можно объяснить тем, что ионизированные сульфогруппы, ковалентно связанные с полимерной цепочкой и образую-

ие участки с высокой плотностью зарядов, затягивают и удерживают близи полиона противоионы силами кулоновского взаимодействия.

Противоионы, прочно связанные с ионизированными группами, обра-уют ионные пары, которые не принимают участия в переносе тока, так как ни электронейтральны. Диполи, обра-ованные при нейтрализации зарядов ульфогрупп, начинают взаимодейство-ать с анионами полиакриловой кислоты образованием более сложных ассоци-тов—ионных тройников.

Образование ионных пар должно при-ести к образованию более плотной труктуры, т. е. к сворачиванию цепи следствие нейтрализации зарядов. При бразовании тройников мы должны наб-юдать, наряду с плотными свернутыми труктурами, развернутые фибриллярные структуры.

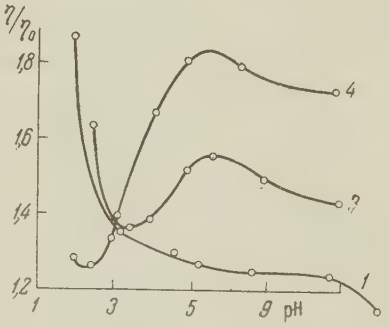


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости от pH для сополимеров этиленсульфо- и акриловой кислот: *1* — с 10%; *3* — с 30%; *4* — с 40% акриловой кислоты

Прямые электрономикроскопические исследования подтвердили эти предположения. Сополимер при pH 3 дает развернутую структуру в виде беспорядочно переплетенных фибрилл (рис. 2*а*, см. вклейку к стр. 590). Сополимер в точке нейтрализации сульфогрупп при pH 4 дает свернутые компактные структуры вследствие образования ионных пар (рис. 2*б*). В точке нейтрализации карбоксильных групп при pH 6 наряду с развернутыми видны плотные свернутые структуры, вследствие увеличивающегося электростатического взаимодействия при образовании ионных тройников.

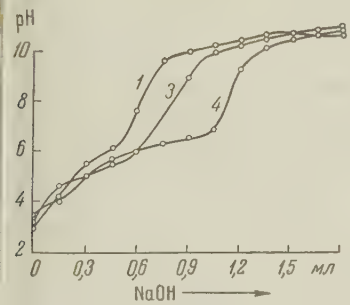


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования сополимеров этиленсульфо- и акриловой кислот 0,1 *N* NaOH, аналогичные кривым титрования сильной и слабой кислот: *1* — с 10%; *3* — с 30%; *4* — с 40% акриловой кислоты

При большом избытке щелочи (pH 11), когда все заряды экранированы, цепочка макроиона становится более гибкой и легко сворачивается. Действительно, на рис. 2*в* мы наблюдаем соединения симметричных глобул разной плотности без взаимного проникновения друг в друга.

В. К. Семенченко [1] показал для концентрированных растворов сильных электролитов, что, когда потенциальная энергия взаимодействия ионов становится больше их кинетической энергии, происходит перескок внешних электронов и образование ионных пар или квазимолекул.

Работами Семенченко [2], Бьеррума [3], Фуосса и Краусса [4] было экспериментально доказано образование ионных пар и тройников. Электростатическая энергия, рассчитанная для разных pH из кривых потенциометрического титрования сополимеров (рис. 3) растет линейно с ростом pH, давая 2 перегиба в точках, соответствующих нейтрализации сульфо- и акриловой кислот. Это указывает на возрастание потенциальной энергии взаимодействия ассоциатов: ионных пар и тройников.

Для характеристики внутримолекулярного электростатического взаимодействия рассчитывалось изменение свободной энергии для различных степеней нейтрализации из уравнения для потенциометрического титрования сополимеров этиленсульфо- и акриловых кислот:

$$\mathrm{pH} = pK_0 + \lg\frac{1-\alpha}{\alpha} + \frac{0{,}4343}{kT} = \frac{\partial F(v)}{\partial v}.$$

Свободная энергия, а следовательно, и электростатический потенциа имеют минимум в точке нейтрализации сульфогрупп вследствие образова ния ионных пар и сворачивания цепей макромолекул.

При дальнейшей нейтрализации потенциал резко возрастает вследстви увеличения заряда и раскручивания жесткого плотного клубка пр образовании ионных тройников межд ионными парами $-SO_3^- - Na^+$ и полиис ном акриловой кислоты.

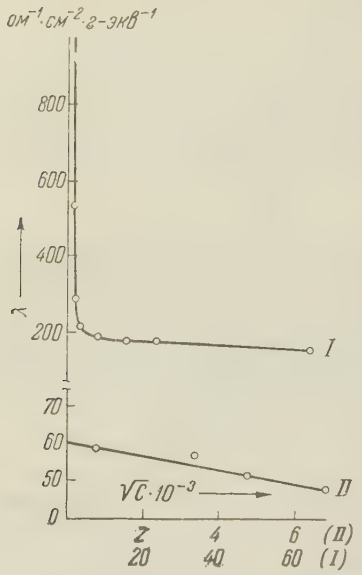


Рис. 4. Зависимость эквивалентной электропроводности от $\sqrt{C}$: *I* — для сополимера с 50% акриловой кислоты, *II* — для H_2SO_4.

Для исследования влияния ассоциаци ионов на электропроводность была изучен концентрационная зависимость электро проводности сополимеров этиленсульфо- акриловой кислот и сняты кривые кондук тометрического титрования (рис. 4). Был установлено, что концентрационная зависи мость эквивалентной электропроводност сополимеров растет пропорционально $\sqrt{C}$ что хорошо согласуется с общим уравне нием электропроводности, выведенным н основании метода расчета ионнных пар Только при больших разведениях эквива лентная электропроводность возрастает бы стро, аналогично эквивалентной электро проводности слабых электролитов. Бо́ль шие значения проводимости полимеров п сравнению с H_2SO_4 объясняются образова нием проводящих мостиков между ассоци ированными группами.

Таким образом, результаты проведен ного исследования позволяют сделать сле дующее заключение: характерным для ра створов сополимеров сильных и слабы кислот является изменение формы цепей вследствие сильного электростатического взаимодействия, приводящее к свертыванию и развертыванию цепей макромолекул. Форма цепей изме няется соответственно изменению свободной энергии с изменением за ряда. С уменьшением содержания акриловой кислоты в сополимере и растворах чистой полиэтилсульфокислоты происходит только образо вание ионных пар, приводящее к сворачиванию цепей, так как ионно силы раствора не хватает для образования более сложных ассоциато и разворачивания цепей.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. К. Семенченко, Тр. V физ.-хим. конфер., Л., 1930, стр. 42. [2] В. К. Семенченко, Усп. хим., 5, 687 (1938). [3] Bjerrum, Zs. phys. Chem., **119**, 145 (1926). [4] Fuoss, Krauss, J. Am. Chem. Soc., 55, 1019 (1933).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ЛЕВИН, М. Е. ПРОСТАКОВ и Г. Д. СУСЛОПАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАССИВИРУЮЩИХ СЛОЕВ НА ЦИНКЕ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 13 VII 1959)

Исследование явления пассивности сводится либо к изучению кинетики ектродных процессов, протекающих при пассивировании металлов ([1]), либо определению природы пассивирующих поверхностных слоев ([2]).

Возникающие на цинке пассивные пленки в обычных условиях имеют щину 20 —40 Å и не могут быть обнаружены даже под микроскопом ([3]). я тончайших поверхностных слоев наиболее эффективным оказался ектронографический метод изучения их строения, основанный на дифрак- электронов ([4]). К настоящему моменту описаны результаты электроно- фического изучения структуры окисных пленок на железе, алюминии, ди, никеле, магнии и некоторых других металлах ([5-7]). Однако большин- во исследователей ограничивается изучением структуры пленок, образован- х на воздухе, тогда как многие металлы, применяемые в технических це- х, используются в водных растворах различных окислителей. Сопоставление тений, происходящих при взаимодействии металлов с газообразным кисло- дом и в случае образования окисных пленок на границе между металлами электролитами, показывает, что эти явления нельзя считать тождествен- ми ([8]). Так, А. В. Смирнов ([9]) наблюдал, что в сухом воздухе на цинке разуется весьма плотная окись цинка, удельный объем которой в 1,44 раза льше условного объема металла, из которого она образовалась. Наоборот, и анодной обработке цинка в щелочах ([10]) с небольшими плотностями тока ссивация поверхности металла происходит лишь при выделении из нкатного насыщенного раствора гидроокиси цинка ромбической моди- кации.

Некоторые данные, касающиеся электронографического изучения строе- я окисных и гидроокисных пленок в растворах окислителей были полу- ны для железа и алюминия ([11-13]). Что касается цинка, нашедшего боль- ое применение в защитных покрытиях, то в этом случае о наличии и струк- ре окисной пленки, образуемой на поверхности в электролитах, имеются но противоречивые сведения. Так, например, Финк и Кварелл ([14]) нашли, о окисная пленка здесь была обнаружена и ее кристаллам свойственна ксагональная структура с постоянными решетки $a = 2{,}63$ Å; $c/a = 2{,}58$.

П. Д. Данков, Д. В. Игнатов и И. А. Шишаков ([15]) указывают, что имею- иеся лишние линии отражений на электронограммах не относятся ни нормальной окиси цинка, ни к его гексагональной или ромбической гидро- исям. Указанные авторы проводили электронографические исследования инка, конденсированного в вакууме на слюду, и пришли к выводу, что кись цинка дает очень слабую дифракционную картину. Скорость роста щитной окисной пленки на цинке в воздухе при комнатной температуре ставляет примерно 1 Å за 100 час. ([16]), однако при обработке поверхности инкового покрытия в окислительных средах и особенно при анодной поля- изации эта скорость значительно возрастает. Практически при анодной работке цинка в щелочном растворе за 2—5 сек. может быть создана за- итная пленка толщиной до 100—200 Å.

Задачей данного исследования являлось определение структуры повер ностных пленок на цинке, созданных в жидких окислительных сред (в щелочной среде) и при анодной обработке цинка в растворах чистой щ лочи. Изучения проводились на отечественном электронографе ЭМ-4 с «гор чим» катодом и одной включенной линзой. Ускоряющее напряжение с ставляло 35 кв. Фотографические снимки дифракции электронов — элек ронограммы — снимались методом «отражения» электронов от исследуем поверхности. В таком случае изображение, как известно, занимает лиш половину поля, другая половина экранируется образцом ([17]).Образцы чи

Таблица 1

Результаты измерения и расчета электронограммы, полученной от электрохимичес пассивированной поверхности цинка в растворе 0,5% натриевой щелочи

Индексы отражений	Расчетные межплоскостные расстояния, Å	Межплоскостные расстояния, наблюдаемые на электронограмме, Å	Характеристика линий	Индексы отражений	Расчетные межплоскостные расстояния, Å	Межплоскостные расстояния, наблюдаемые на электронограмме, Å	Характерис тики линий
100	2,85	2,84	Оч. сильн.	202	1,24	1,23	Оч. слаб.
002	2,60	—	—	104	1,82	—	—
101	2,49	2,47	Оч. сильн.	203	1,09	1,07	Средн.
102	1,92	1,91	Средн.	121	1,04	1,02	Средн.
110	1,62	1,61	Сильн.	114	1,01	—	—
103	1,48	1,44	Слаб.	105	0,98	0,97	Слаб.
200	1,41	1,39	Средн.	300	0,94	0,92	Оч. слаб
112	1,38	1,37	Слаб.	123	0,91	0,89	Средн.
201	1,36	1,35	Слаб.	302	0,88	0,87	Слаб.

того электролитического цинка имели размеры 10 × 15 мм и толщи 1—1,5 мм. Травление их производилось в 10% растворе HCl с последующ тщательной промывкой дистиллированной водой. Анодная обработка цин осуществлялась в растворе 0,5% NaOH при комнатной температуре и пр 70° в течение 1,2 и 5 сек. при плотности тока 1 и 2 а/дм².

В результате применения различных режимов анодной обработки бы обнаружена дифракционная картина, изображенная на рис. 1 *а*, *б*. Увел чение времени обработки и плотности тока, а также повышение температур приводили к более четкой картине дифракции электронов. Расшифров электронограмм (табл. 1) показывает, что на поверхности цинка создает тонкая пленка окиси цинка, имеющая гексагональную решетку с параме рами $a = 3{,}248$ Å и $c = 5{,}203$ Å.

Изучая механизм анодного поведения цинка, Ф. Ф. Файзулин Л. К. Юлдашева ([18]) пришли к выводу, что на аноде одновременно идут д процесса — анодное растворение цинка и образование на поверхности м талла пассивной пленки,— причем по данным этих исследователей скоро роста окисной пленки увеличивается с повышением температуры, что с впадает с нашими данными. Повышение температуры при одинаковом врем ни анодной обработки приводит к заметному росту кристаллов окиси цин на поверхности образцов — дифракция электронов усиливается. Так, п температуре 70° на электронограмме удается обнаружить до 15 полукол (рис. 1 *а*), а при температуре 20° всего лишь 7 (рис. 1 *б*). Химическая па сивация цинковых образцов проводилась в растворе, содержащем: хром натрия 20 г/л, едкий натр 10 г/л, тринатрийфосфат 10 г/л, эмульгатор ОП 3 г/л. После предварительного травления и промывки образцы цинка г гружались в указанный раствор при температуре 95—98° на 15—35 сек.*

Электронограммы поверхности с указанных образцов имели два разм тых полукольца с радиусами 2,1 и 1,19 (межплоскостные расстояния *d*

* Тщательная двукратная промывка обеспечивала полную очистку сбразцов от г сиватора. Промывные воды анализировались на содержание ионов хрома.

К статье А. И. Левина, М. Е. Простакова и Г. Д. Суслопарова, стр. 617

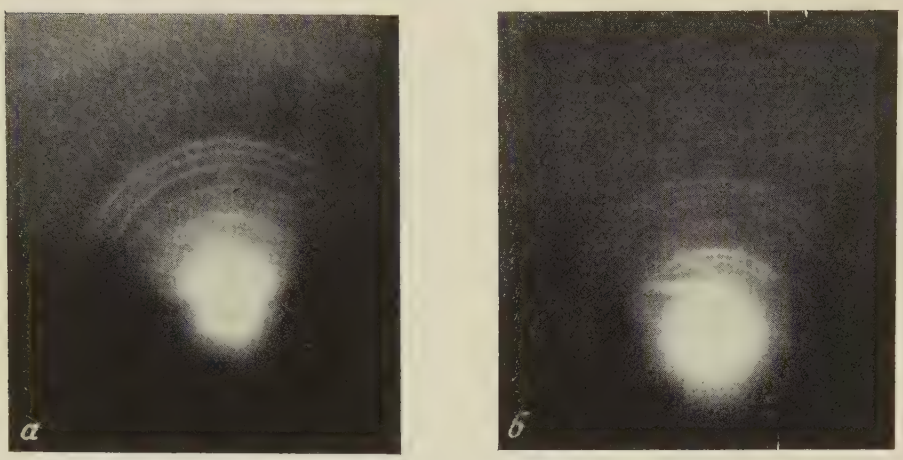


Рис. 1. Электронограмма от гексагональной окиси цинка, созданной на поверхности образца цинка при его анодной обработке в 0,5% растворе NaOH и плотности тока 2 а/дм²: *а* — при 70°, *б* — при 20°

К статье Н. В. Поповой-Латкиной, стр. 705

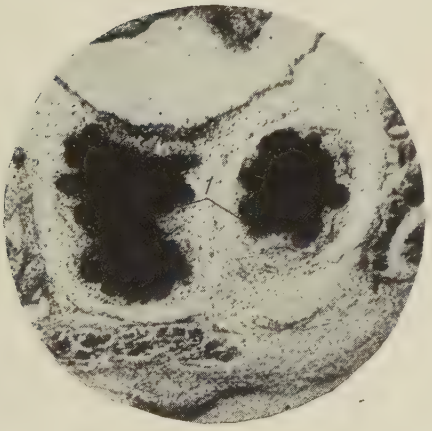


Рис. 1. Вилочковая железа плода 37 мм длины. Края железы сильно изрезаны, что указывает на образование вторичных долек железы

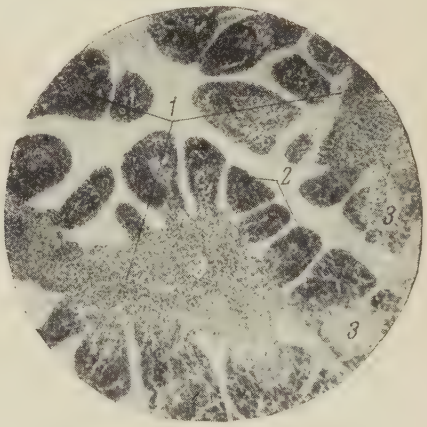


Рис. 2. Закладка вилочковой железы плода 140 мм общей длины. Заметна дифференциация коркового и мозгового вещества. *1* — вторичные дольки железы, *2* — корковое вещество, *3* — мозговое вещество. Увел. 270 ×, при репрод. 3 : 4

= 2,41 Å и d = 1,37 Å), что соответствует наиболее интенсивным максимумам полной дифракционной картины от пленки окиси цинка.

После пассивации цинка и оцинкованного железа в приведенном растворе так же, как и после пассивации в кислом хроматном растворе ([19]), на поверхности образцов спектральным методом были обнаружены атомы хрома.

Несмотря на присутствие атомов хрома на поверхности цинка, после его обработки в щелочном хроматном растворе, указанные линии дифракции электронов свидетельствуют также о наличии на поверхности окиси цинка с крайне мелкокристаллической структурой. Таким образом, для цинка имеются существенные различия между явлениями, наблюдаемыми при окислении металла газообразным кислородом в отсутствие влаги ([9]), и пассивацией его при действии растворимых окислителей или с применением анодной поляризаций.

Электронографические исследования тончайших слоев на цинке, полученных при кратковременной анодной обработке металла в слабом щелочном растворе, показывают, что на его поверхности образуются пассивирующие пленки из окиси цинка с гексагональной решеткой. Пассивация электрода связана с тем, что окись цинка этой модификации покрывает металл сплошным плотноприлегающим слоем. Следовательно, пассивация анодно-растворяющегося цинка существенно зависит от кристаллической формы появляющейся пленки. Обработка цинка в щелочном хроматном растворе при 90° в течение 15—30 сек. создает на его поверхности сложную по химическому составу аморфную пленку, в которой содержатся кристаллы ZnO. Механизм пассивации цинка при этом не может еще считаться окончательно выясненным. Однако резкое замедление скорости роста пленки при достижении определенной толщины ее показывает, что перемещение ионов и атомов здесь по мере утолщения пленки происходит по механизму, отличному от обычной диффузии. В таком случае можно использовать представления, до некоторой степени аналогичные представлениям о тормозящем действии адсорбционных слоев, составленных из поверхностно-активных веществ ([20]).

По мере утолщения пленки напряженность поля двойного электрического слоя уменьшается, вследствие чего проникновение металлических ионов цинка через пленку затрудняется, что и приводит к уменьшению скорости роста пассивной пленки ([21]).

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
7 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. В. Эршлер, Тр. Второй конфер. по коррозии металлов, **2**, 52 (1943); ЖФХ, **14**, 357 (1940); **18**, 131 (1944); Б. Н. Кабанов, ДАН, **31**, 338, 382 (1941); Л. Ю. Куртц, К вопросу об анодной пассивности металлов, Изд. АН СССР, 1936. [2] А. Л. Кунин, Поверхностные явления в металлах, М., 1955. [3] О. Кубашевский, Б. Гопкинс, Окисление металлов и сплавов, ИЛ, 1945. [4] З. Г. Пинскер, Дифракция электронов, М.— Л., 1949. [5] G. Thomson, Proc. Roy. Soc., A, **128**, 649 (1930). [6] П. Д. Данков, Каталитическая активность и структура тонких слоев металлов, Диссертация, М., 1935. [7] В. Е. Лошкарев, Дифракция электронов, 1933. [8] А. Н. Фрумкин, Цинк, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952. [9] А. В. Смирнов, Горячее цинкование, М., 1953. [10] З. А. Иофа, С. Я. Мирлина, Н. Б. Моисеева, ЖЛХ, **22**, 983 (1949). [11] J. Jitake, S. Miyake, T. Jimoji, Nature, **139**, 408 (1927). [12] П. Д. Данков, И. А. Шишаков, ДАН, **27**, 554 (1939). [13] П. Д. Данков, А. А. Кочетков, И. А. Шишаков, Изв. АН СССР, ОХН, **1942**, № 5, 274. [14] G. J. Finch, A. G. Quarrell, Proc. Roy. Soc., A, **141**, 398 (1923). [15] П. Д. Данков, Д. В. Игнатов, И. А. Шишаков, Электронографическое исследование окисных и гидроокисных пленок на металлах, Изд. АН СССР, 1953. [16] Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР, 1945. [17] Б. К. Вайнштейн, Структурная электронография, Автореферат, М., 1955. [18] Ф. Ф. Файзуллин, Л. К. Юлдашева, Уч. зап. Казанск. гос. унив., **116**, кн. 5 (1956). [19] Ф. Ф. Ажогин, Хроматное пассивирование цинка, Диссертация, М., 1949. [20] А. Н. Фрумкин, Тр. Совещ. по вопросам влияния поверхностно-активных веществ, Вильнюс, 1957. [21] N. Mott, Trans. Farad. Soc., **39**, 472 (1940); **43**, 429 (1947); N. Cabrera, N. Mott, Rep. Progr. Phys., **12**, 163 (1949).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. А. МАРТЫНОВ

ОБ УРАВНЕНИИ КРИВОЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 30 VI 1959)

Несмотря на то что формула Клапейрона — Клаузиуса, определяющая в дифференциальном виде зависимость температуры плавления от давления, известна более 100 лет, уравнения кривой плавления до сих пор не было получено ([1]) за исключением нескольких эмпирических выражений (см., например, ([2])).

Как известно, формула Клапейрона — Клаузиуса

$$T\Delta v\, dP = q\, dT \tag{1}$$

получается путем дифференцирования равенства

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P), \tag{2}$$

где μ_i — химический потенциал i-й фазы (см., например, ([3])).

Входящие в (1) величины q (теплота фазового превращения) и Δv (изменение молекулярного объема вещества при плавлении), казалось бы, являются произвольными функциями давления P и температуры T. На самом деле это не так. Действительно, химический потенциал $\mu = u + Pv - Ts$, где u, v, s — молекулярные энергия, объем и энтропия вещества. Учитывая, что $q = T(s_2 - s_1)$, уравнение (2) можно переписать в виде

$$q = \Delta u + P\Delta v, \tag{3}$$

где $\Delta u = u_2 - u_1$, $\Delta v = v_2 - v_1$.

Если продифференцировать (3), считая Δu и Δv функциями T и P, то, принимая во внимание, что ([3])

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P = c_p - P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P; \quad \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T, \tag{4}$$

где c_p — теплоемкость при постоянном давлении, получим известное выражение

$$dq = \Delta c_p\, dT + \left\{\Delta v - T\left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T}\right)_P\right\} dP. \tag{5}$$

Из этого уравнения видно, что если задана зависимость $\Delta v = f(T, P)$, то тем самым определена и $\left(\frac{\partial q}{\partial P}\right)_T$ как функция T и P. Кроме того, поскольку (5) является полным дифференциалом, то

$$\frac{\partial \Delta c_p}{\partial P} = -T\left(\frac{\partial^2 \Delta v}{\partial T^2}\right)_P \tag{6}$$

и, следовательно, заданием $\Delta v = f(T, P)$ определена зависимость $\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_P = \Delta c_p = \varphi(T, P)$ с точностью до произвольной функции температуры

Уравнение (5), так же как и формула Клапейрона — Клаузиуса (1), получено путем дифференцирования условия равновесия фаз (2). Поэтому (1) должно интегрироваться только при условии, что входящее в него q и Δv удовлетворяют (5). В противном случае никакими математическими преобразованиями невозможно будет одновременно свести (1) и (5) к исходной формуле (2), из которой они получены.

Как известно, с помощью уравнения Клапейрона — Клаузиуса для многих веществ уже удалось установить с большой степенью точности интегральную зависимость между температурой и давлением при испарении. Объясняется это тем, что состояние одной из находящихся в равновесии фаз — пара в большом интервале температур хорошо описывается уравнением состояния идеального газа $Pv = RT$. Так как плотность пара много меньше плотности конденсированной фазы, то $\Delta v \simeq RT/P$. Подставляя это значение в (5), получим, что $(dq/dP)_T = 0$ и, следовательно, $q = q(T)$, т. е. в данном частном случае вид функций q и Δv может быть задан независимо друг от друга, что и позволяет проинтегрировать уравнение (1). При плавлении же это заведомо не имеет места, так как $(dq/dP)_T \neq 0$.

Как показывает опыт, при плавлении Δv является сложной функцией T и P, что приводит к значительным трудностям при интегрировании (1). Поэтому разложим $\Delta v = f(T, P)$ в ряд и ограничимся первыми его членами

$$\Delta v = \Delta v_0 + \alpha (T - T_0) + \beta (P - P_0), \tag{7}$$

где $\alpha = v_2\alpha_2 - v_1\alpha_1 = \text{const}$; $\beta = -(v_2\beta_2 - v_1\beta_1) = \text{const}$; $\alpha_i = (1/v_i)(\partial v_i/\partial T)_P$ — коэффициент объемного расширения; $\beta_i = -\frac{1}{v_i}\left(\frac{\partial v_i}{\partial P}\right)_T$ — объемная сжимаемость i-й фазы. Положим, кроме того, $\Delta c_p = \text{const}$. Тогда, проинтегрировав (5), найдем

$$q = q_0 + \Delta c_p (T - T_0) + (\Delta v_0 - \alpha T_0)(P - P_0) + {}^1/_2\beta (P - P_0)^2. \tag{8}$$

Подставляя (7) и (8) в (1), получим

$$T\frac{dP}{dT} = \frac{q_0 + \Delta c_p (T - T_0) + (\Delta v_0 - \alpha T_0)(P - P_0) + {}^1/_2\beta (P - P_0)^2}{\Delta v_0 + \alpha (T - T_0) + \beta (P - P_0)}. \tag{9}$$

Делая замену переменных

$$x = \alpha T, \quad z = [\Delta v_0 + \alpha (T - T_0) + \beta (P - P_0)]^2, \tag{10}$$

можно преобразовать (9) к виду

$$\frac{dz}{dx} - \frac{z}{x} = \frac{a}{x} + b + x, \tag{11}$$

где a, b — некоторые постоянные. Это уравнение является обычным линейным дифференциальным уравнением. Решая его, получим

$$P - P_0 = \frac{1}{\beta}\left\{-[\Delta v_0 + \alpha (T - T_0)] \pm \right.$$
$$\left. \pm \sqrt{[\Delta v_0 + \alpha (T - T_0)]^2 - \frac{2\beta}{T_0}(q_0 - \Delta c_p T_0)(T_0 - T) + 2\beta \Delta c_p T \ln \frac{T}{T_0}}\right\}. \tag{12}$$

Поскольку здесь Δv_0, α и β, Δc_p считаются известными, то тем самым (12) определяет $P = P(T)$. Знак перед корнем в (12) выбирается в зависимости от того, является ли Δv положительным или отрицательным.

Для проверки полученных выводов нами были проведены расчеты по формуле (12) для системы лед — вода. Результаты проверки даны в табл. 1. Расчеты проводились следующим образом: экспериментальные данные по зависимости $\Delta v = f(T, P)$ взятые из (5), обрабатывались методом наимень-

ших квадратов с целью вычисления входящих в (7) коэффициентов Δv_0, α и β.

Для того чтобы получить представление о точности аппроксимации экспериментальных данных уравнением (7), в таблице приведены данные опыта и результаты расчета по уравнению (7). При расчете величины P по формуле

Таблица 1

$T-T_0$, °C	0	—5	—10	—15	—20	—22
$\Delta v_{эксп}$, $\frac{см^3}{г}$	—0,0900	—0,1016	—0,1122	—0,1218	—0,1313	—0,1352
$\Delta v_{расч}$, $\frac{см^3}{г}$	—0,0900	—0,1015	—0,1120	—0,1221	—0,1315	—0,1351
$P_{эксп}$, ат.	1	590	1090	1540	1910	2045
$P_{расч}$, ат.	1	594	1088	1506	1840	1963

(12) было принято $q_0 = 3{,}336 \cdot 10^9$ эрг/г и $\Delta c_p = 2{,}070 \cdot 10^7$ эрг/г·град ([5]). Как видно из таблицы, во всех случаях расхождение между экспериментально определенными и рассчитанными значениями P не превышает 4% при изменении давления от 1 до 2045 ат.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить благодарность проф. Б. В. Дерягину за ценные замечания, сделанные им при просмотре рукописи настоящей статьи.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
28 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ] ЛИТЕРАТУРА

[1] А. В. Воронель, ЖТФ, 28, 2630 (1958). [2] U. F. Simon, A. Glatzel, Zs. anorg. Chem., 178, 309 (1929). [3] Л. Ландау, Е. Лифшиц, Статистическая физика, 1951. [4] В. В. Степанов, Курс дифференциальных уравнений, 1953. [5] N. E. Dorsey, Properties of Ordinary Water-Substance in all its Phases, N. Y., 1940.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Н. ПАЛЕОЛОГ, А. З. ФЕДОТОВА и Н. Д. ТОМАШОВ

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГЕРМАНИИ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 VII 1959)

Изучение электрохимического поведения германия в растворах электро-тов представляет интерес в связи с перспективой использования методов ктрохимической обработки поверхности для улучшения электрических раметров полупроводниковых приборов и для выяснения механизма са-растворения полупроводников при травлении. В настоящее время можно итать установленным, что анодная реакция растворения германия про-ходит с участием дырок ([1], [2], [3]). Механизм протекания катодных реакций германии до сего времени не выяснен, и в литературе по этому вопросу ществуют различные точки зрения ([1, 4-6]). Нами при изучении механизма лорастворения полупроводников исследовалась кинетика электродных оцессов на германий с различным типом проводимости в растворе H_2SO_4 I 1,0) с добавками H_2O_2 и Fe^{3+}.

Измерения проводились на монокристаллическом германии со следую-ими характеристиками:

	Уд. сопротивление (R), ом·см	Объемн. время жизни (τ), мксек
Германий n-типа	13,0	360
Германий p-типа	21,0	350

Электрический контакт на образцах осуществлялся с помощью оловян-свинцового сплава, толщина образцов составляла 4—5 мм. Германий прессовывался в полистирол, поверхность его шлифовалась на корундо-х порошках и промывалась в дважды дистиллированной воде. Для трав-ния использовался раствор СР-4 * или щелочной раствор H_2O_2. Каждый образцов перед измерением проверялся на отсутствие выпрямляющего нтакта. Все опыты проводились в термостатированных условиях при тем-ратуре $25\pm0{,}1°$, при затемнении. В отдельных контрольных опытах об-вец подвергался также интенсивному освещению, для чего использовался ветитель типа ОИ-7 с фокусирующей линзой.

На рис. 1 и 2 приводятся кривые катодной поляризации германия с элект-нной и дырочной проводимостью. Измерения проводились в перемешивае-м растворе, в атмосфере воздуха. При снятии поляризационных кривых ачение потенциала фиксировалось через одну минуту после изменения отности тока. Относительно быстрые измерения были нами выбраны для еньшения изменения состояния поверхности электрода в процессе поляри-ции.

Полученные результаты показывают, что катодное поведение германия ипа во всех растворах принципиально не отличается от металлического ектрода, причем в отношении реакции разряда ионов водорода n-германий ляется малоэффективным катодом и имеет сравнительно высокое значение ренапряжения (при 10 ма/см² 1200—1300 мв). В присутствии окисли-ей (H_2O_2 или Fe^{3+}) происходит их восстановление на катоде из n-герма-

* Состав раствора: 15 см³ CH_3COOH, 25 см³ конц. HNO_3, 15 см³ конц. HF и 0,06 см³ Br_2.

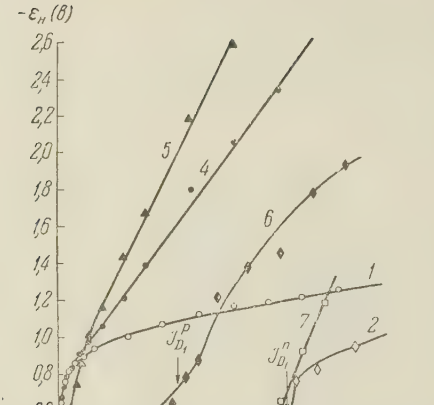


Рис. 1. Катодная поляризация германия в присутствии перекиси водорода. Германий *n*-типа: *1* — H_2SO_4 (pH 1,0); *2* — H_2SO_4 (pH 1,0) + 0,24 *N* H_2O_2; *3* — 17*N*H_2O_2. Германий p-типа: *4* — H_2SO_4 (pH 1,0); *5* — 17 *N* H_2O_2; *6* — H_2SO_4 (pH 1,0) + 0,24 *N* H_2O_2; *7* — 17 *N* H_2O_2 (при освещении)

ния и величина предельного диффу зионного тока закономерно изменяет в зависимости от концентрации окис лителей в растворе.

Для германия с дырочной прово димостью (*p*-германий) наблюдается дополнительное торможение, связа ное с полупроводниковыми свойств ми катода, как реакции разряда ион водорода, так и обеих реакций во становления $Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$ и H_2O_2 $+ 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2H_2O$. Эффект тормож ния начинает заметно сказываться п плотности тока около 1,8 ма/см² и дальнейшим повышением плотнос тока возрастает.

Торможение указанных катодн реакций на *p*-германии проявляет не только в увеличении наклона с ответствующих участков поляризац онных кривых, но для растворо содержащих окислители, также и значительном уменьшении величин «предельного» диффузионного то ($I_д^p < I_д^n$). В растворах $H_2SO_4 + FeC$ величина «предельного» тока для реа ции восстановления железа на *p*-ге мании намного меньше соответству щих значений для германия *n*-ти и в области исследованных нами концентраций не зависит от содержан $FeCl_3$ в растворе. Уменьшение величины $I_д$ для *p*-германия имеет мес также и в растворе серной кислоты, содержащей перекись вод рода.

Визуальное наблюдение за поверхностью электрода показывает, что во всех растворах, за исключением раствора 17 *N* H_2O_2 на *p*-германии при потенциале 1100—1300 мв, начинается выделение водорода. Разряд ионов водорода на *p*-германии в растворах H_2SO_4 (pH 1,0) и H_2SO_4 (pH 1,0) + 0,24 *N* H_2O_2 протекает с достаточно высокой и практически одинаковой степенью торможения, в присутствии же Fe^{3+} эта реакция облегчается.

Освещение катода приводит к сильному ускорению реакций восстановления Fe^{3+} и H_2O_2 на *p*-германии, однако даже и в этих условиях при плотности тока ~20 ма/см² наблюдается резкое изменение потенциала электрода в отрицательную сторону, т. е. появляется «предельный» ток. В условиях перемешивания величина этого «предельного» тока не зависит от природы окислителя и оказывается значительно меньше, чем для германия *n*-типа в аналогичных условиях.

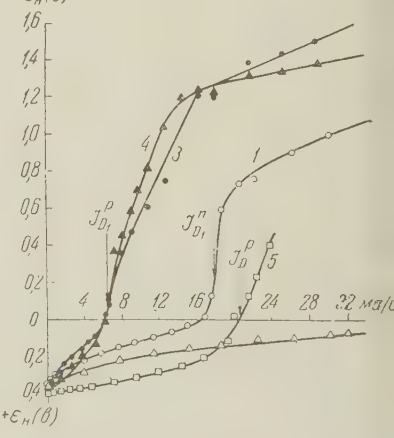


Рис. 2. Катодная поляризация герм ния в присутствии хлорного желе Германий *n*-типа: *1* — H_2SO_4 (pH 1,0) + 0,06 *N* $FeCl_3$; *2* — H_2SO_4 (pH 1,0) + 0,2 *N* $FeCl_3$. Германий p-типа: *3* H_2SO_4 + 0,06 *N* $FeCl_3$; *4* — H_2S (pH 1,0) + 0,2 *N* $FeCl_3$; *5* — H_2S (pH 1,0) + 0,2 *N* $FeCl_3$ (при освещ нии)

На рис. 3 и 4 приводятся кривые анодной поляризации германия с электронной и дырочной проводимостью. Скорость анодного растворения германия p-типа в данных условиях практически не зависит от природы и концентрации вводимой в раствор добавки, причем в изучаемом диапазоне плотностей тока германий сохраняется в активном состоянии. Для n-германия, вследствие участия в реакции анодного растворения дырок, скорость анодного процесса не может превысить некоторой предельной величины ($I_{\text{насыщ}}$),

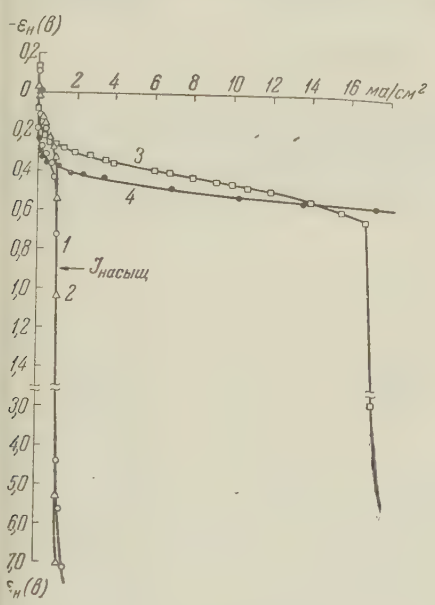


Рис. 3. Анодная поляризация германия в присутствии перекиси водорода. Германий n-типа: *1* — H_2SO_4 (pH 1,0); *2* — H_2SO_4 (pH 1,0) + 0,24 N H_2O_2; *3* — H_2SO_4 (pH 1,0) при освещении. Германий p-типа: *4* — H_2SO_4 (pH 1,0)

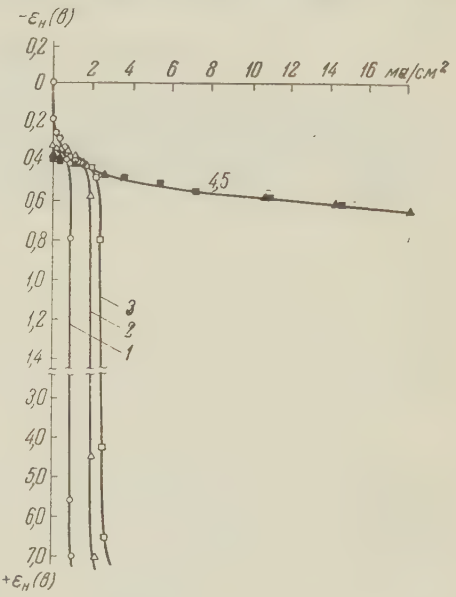


Рис. 4. Анодная поляризация германия в присутствии хлорного железа. Германий n-типа: *1* — H_2SO_4 (pH 1,0); *2* — H_2SO_4 (pH 1,0) + +0,06 N $FeCl_3$; *3* — H_2SO_4 (pH 1,0) + 0,2 N $FeCl_3$. Германий p-типа: *4* — H_2SO_4 (pH 1,0) + +0,06 N $FeCl_3$; *5* — H_2SO_4 (pH 1,0) + 0,2 N $FeCl_3$

определяющейся объемной концентрацией дырок. Значение тока насыщения не изменяется при введении в раствор перекиси водорода, однако заметно возрастает в присутствии Fe^{3+}. Освещение электрода увеличивает анодный ток насыщения для n-германия в H_2SO_4 (pH 1,0) в 17 раз.

Анализ полученных результатов показывает, что рассмотренные катодные реакции на n-германии протекают, по-видимому, с преимущественным участием свободных электронов.

Для германия p-типа сильное торможение катодного процесса может быть связано как с недостатком свободных электронов, при условии их преимущественного участия в реакциях восстановления Fe^{3+} и H_2O_2, так и с дополнительным омическим падением потенциала в приповерхностном слое p-германия, обедненного дырками. В этом последнем случае основное участие в восстановительных реакциях на p-германии принадлежит валентным электронам.

Повышение анодной плотности тока насыщения для германия n-типа в присутствии Fe^{3+} может быть связано со специфической адсорбцией этих ионов на поверхности германия и увеличением вследствие этого скорости рекомбинации в приповерхностном слое германия. В соответствии с данными Геришера и Бека ([5]) указанный эффект может быть связан также и с одновременным протеканием на аноде реакции восстановления ионов Fe^{3+}, приводящей к возрастанию концентрации дырок.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что тип проводимости германия оказывает большое влияние на скорость протекающих на нем электродных процессов. Так, для германия p-типа сильно тормозятся катодные реакции восстановления Fe^{3+}, H_2O_2 и разряда ионов водорода, в то время как для германия n-типа затрудняется процесс его анодного растворения.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
10 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. Brattain, G. Garret, Bell Syst. Techn. J., **34**, № 1 (1955). [2] D. Turner, J. Electrochem. Soc., **103**, № 4, 252 (1956). [3] Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ЖФХ, **32**, № 2 (1958). [4] H. Gerischer, F. Beck, Zs. phys. Chem., Neue Folge, **13**, 389 (1957). [5] Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ЖФХ, **32**, 9 (1958). [6] F. Beck, H. Gerischer, Zs. Electrochem., **63**, № 4 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. СЕРБИНОВ

К ВОПРОСУ ОБ ОЦЕНКЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 25 V 1959)

Вопрос о реакционной способности в.в. имеет большое значение для вы-а условий и определения сроков их хранения, для безопасности техно-тической обработки, а также для горения и детонации в.в.

Изотермическое разложение в.в. подчиняется мономолекулярному за-ну, согласно которому:

$$k_1 = \frac{2{,}3}{\tau} \lg \frac{c_0}{c}. \qquad (1)$$

мпературная зависимость константы скорости дается уравнением:

$$k_1 = Be^{-E/RT}, \qquad (2)$$

E — энергия активации, а предэкспонент B, согласно теории ([1]), дол-ен быть порядка частоты валентных колебаний связей в молекуле, т. е. -ядка 10^{13}—10^{14} сек$^{-1}$.

Однако экспериментальное исследование термического разложения мно-в.в. показало, что для одного и того же в.в. получают иногда не одно, есколько значений E и соответственно несколько значений B, на много рядков превосходящих теоретические ([2], [12]). Иногда, как бы в виде исклю-ия, наблюдались и близкие к теоретическим величины B ([3]). Значения E B для многих в.в. приведены в монографии Андреева ([4]).

Для оценки реакционной способности и для выбора безопасных усло-технологической обработки в.в. пользуются также и величиной аздывания воспламенения τ_i при тепловом взрыве навески в.в. Согласно рии теплового взрыва, разработанной Семеновым ([5]) и Тодесом ([6]), мпературная зависимость τ_i дается уравнением:

$$\tau_i = Ae^{E/RT}, \qquad (3)$$

E — энергия активации, A — предэкспонент, обратно пропорциональ-й B. Обычно при исследовании реакционной способности в.в. методи-теплового взрыва определяют только E и не приводят величины A. нако нетрудно найти теоретическую величину A. Как показал Семе-([7]), вследствие малости предвзрывного саморазогрева RT_0^2/E τ_i опре-ляется временем τ изотермической реакции при начальной температуре. Поэтому приближенно можно связать величину τ_i с величиной k_1 T_0. Из (1) и (2) имеем:

$$\tau_i = \frac{2{,}3 \lg c_0/c}{B} e^{E/RT}. \qquad (4)$$

внивая последнее с (3), получим:

$$A = \frac{2{,}3 \lg c_0/c}{B}. \qquad (5)$$

им образом, если известна степень разложения в.в. за время τ_i, то ретическая величина A легко определится. Согласно Апину ([8]) и ину, Тодесу и Харитону ([3]) за τ_i превращается 5—10% в.в.

Тогда по (5) при разложении 10% в.в. получим:

$$A \simeq \frac{10^{-1}}{B} \simeq 10^{-14} - 10^{-15} \text{ сек}. \qquad (6)$$

лиз температурной зависимости τ_i нескольких в. в. показал, что вели-ы A тоже часто весьма далеки от теоретического значения, давая

на многие порядки как более высокие, так и более низкие величин
В качестве примера большого разброса кинетических параметр
в табл. 1 приведены значения E и предэкспонентов B и A для тетрил

Таблица 1

Величины энергии активации E и предэкспонентов изотермического разложения и теплового взрыва тетрила

E, $\frac{ккал}{моль}$	lg B	lg A	Автор
60,0 *	27,5		Фармер [10]
55,5 *	24,5		»
52,0 *	22,5		»
38,4	15,4		Робертсон [11]
36,6	12,7		Андреев [4]
34,9	12,9		Кук и Абегг [12]
20,3	—	—7,6 **	Андреев [13]
14,4	—	—5,5 **	Генкин и Мак-Гилл [9]
78,0	—	—36,5 **	Лукин и Рогинский [14]

* Подсчитано Рогинским [2].
** Подсчитано нами по данным авторов.

Нам представляется, что так
колебания величины предэкспоне
та являются следствием той далек
экстраполяции (на 15—18 и бол
ше порядков), которая производи
ся всякий раз при определении в
личины предэкспонентов (безра
лично B или A), представляющих с
бой не что иное, как значения
или соответственно τ_i при $T \to c$

Для уменьшения ошибок из-
экстраполяции и получения бол
надежных величин кинетическ
параметров необходимо максимал
но расширить пределы эксперим
тального исследования. Для эт
цели были измерены запаздыван
воспламенения нескольких в.
при изменении его величины
3—5 порядков, и из данных др
гих авторов по изотермическо
разложению тех же в.в. было по уравнению (1) подсчитано для разных тем
ратур время разложения 10% навески в.в. Все эти данные в координат
$\lg \tau - \frac{1}{T}$ отложены на рис. 1. Оказалось, что все экспериментальные резул
таты, охватывающие изменение времени реакции, почти на 9 порядков (
одной секунды и до нескольких лет), располагаются (для одного и того же в.в
вблизи одной прямой, соответствующей величине предэкспонента, близкой
теоретической для мономолекулярных реакций. Для определения пред
лов отклонения отдельных серий опытов от средней величины E
рис. 1 для каждого в.в. проведены две теоретические граничные прямы
отличающиеся на 1—2 ккал/моль от средней величины E, при теорет
ческом значении A, вычисленном по уравнению (5). Входящий в это ура
нение предэкспонент B можно вычислить из частоты колебаний молекулы в.

Ввиду того, что частоты валентных колебаний характеристических гру
у многих в.в. находятся в пределах 1000—1700 $см^{-1}$ [15], что соответству
$3—5 \cdot 10^{13}$ $сек^{-1}$, то для всех рассмотренных здесь в.в. принята одна часто
$4 \cdot 10^{13}$ $сек^{-1}$. Тогда lg B = 13,6, а по уравнению (6) lg A = —14,6.

Из рис. 1 видно, что температурные зависимости τ_i и k_1 с достаточн
точностью подчиняются уравнениям (3) и (2) соответственно с теоретическ
ми значениями A и B. При этом для тринитротриазидобензола и жидко
тетрила на всем диапазоне сохраняется постоянная величина энергии акт
вации в 30,5±0,5 и 35±1 ккал/моль соответственно.

Все серии опытов, давшие ранее для тетрила целый набор величин
и соответствующих им величин предэкспонентов (см. табл. 1), теперь укл
дываются между теоретическими прямыми с E 34 и 36 ккал/моль. Все откл
нения отдельных кривых от прямой со средней величиной E находят каче
венное объяснение. Так, при изотермическом методе иногда даже из
незначительного, но прогрессирующего саморазогрева навески в.в., т
большего, чем выше начальная температура опыта, имеет место увеличен
температурного коэффициентеа скорости реакции, что и приводит к увел
чению, расчетных величин E и B (прямые 6 и 7 для тетрила). При исследов
нии же реакционной способности в.в. по методу теплового взрыва кажущ
ся увеличение E наблюдается вблизи границы воспламенения из-за у
личения теплопотерь при больших τ_i и постепенного перехода вследств

го к изотермическому разложению, а кажущееся уменьшение E имеет сто при малых τ_i, сравнимых со временем прогрева навески в.в.

Для кристаллического тетрила (прямые *8* и *9*) более правильными слеет считать данные Фармера ([10]) (прямая *8*), полученные при неглубоком зложении (0,2—1%), тогда как 2 нижние точки прямой *9* были рассчита-

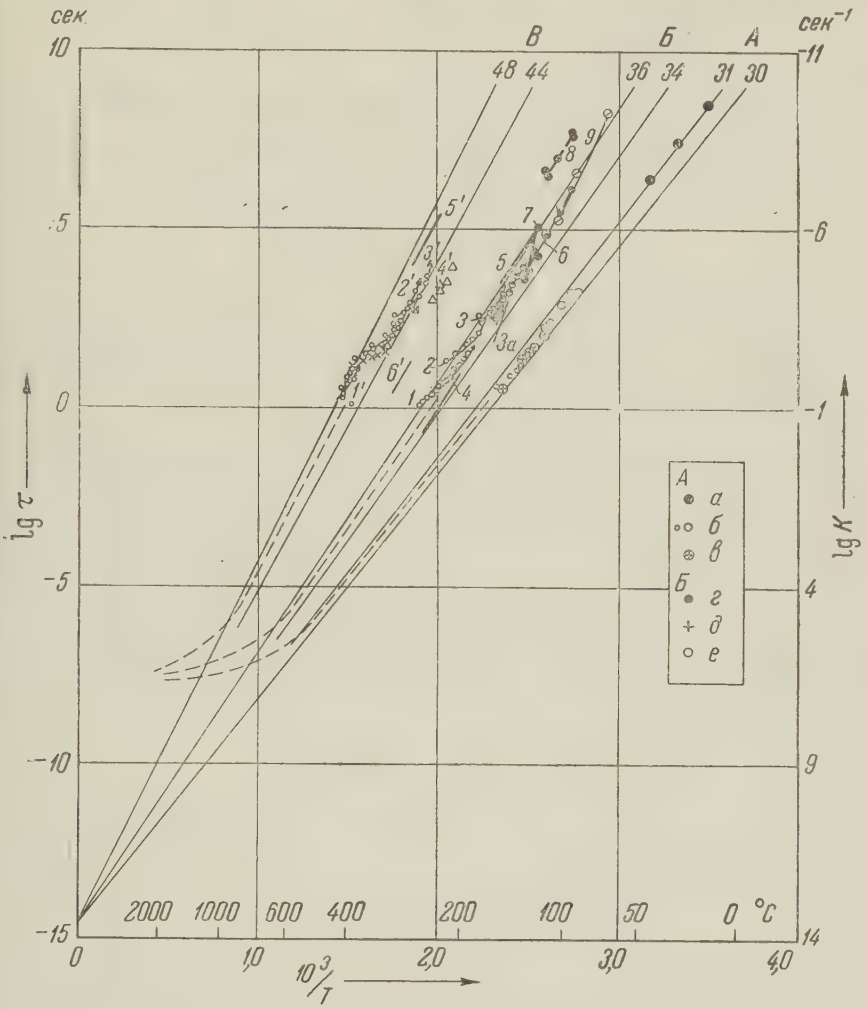


Рис. 1. Энергия активации мономолекулярного изотермического разложения и теплового взрыва в. в. при теоретической величине предэкспонента. *А* — тринитротриазидобензол: *а* — Турек ([19]), *б* — Иоффе ([20]), *в* — Андреев([21]). *Б* — тетрил: *1*, *2*, *3* — автор статьи; *3а*, *г* — Лукин и Рогинский ([14]); *д* — Харитон и Андреев ([16]); *4* — Робертсон ([11]); *5* — Кук и Абегг ([12]); *е* — Хиншельвуд ([17]); *6*, *7*, *8* — Фармер ([10]), Солонина ([18]), Дубовицкий, Манелис и Смирнов. *В* — тротил *1′*, *2′*, *3′* — автор статьи; *4′* — Рогинский и Магид ([22]); *5′* — Кук и Абегг ([12]); *6′* — Робертсон ([23])

ы из данных Солониной ([18]) с очень глубоким разложением (44%), когда уже мелся сильный автокатализ. Таким образом, энергия активации разложения кристаллического тетрила равна 38 ккал/моль, т. е. больше, чем для идкого или растворенного, примерно на половину теплоты плавления.

Данные по тепловому взрыву (кривые *1′*, *2′*, *3′*, *4′*) и по изотермическому азложению тротила (прямые *5′* и *6′*) показывают значительный разброс, энергию активации его разложения можно оценить в 46±2 ккал/моль. При этом данные Робертсона ([23]) (прямая *6′*) в соответствии с критикой Кука и Абегга ([12]) не принимались во внимание.

При лабораторном исследовании термического разложения в.в. при глу-

боких степенях распада часто наблюдается автокатализ. Однако роль авт катализа в определении стойкости в.в., по-видимому, переоценивается поскольку при хранении в.в. допускаются только весьма малые глубин разложения, когда автокатализ еще не проявляется. Задаваясь допуст мой степенью разложения, например в 1%, срок хранения в.в. можно сч тать по уравнению (4), согласно которому

$$\tau(1\%) = 10^{-15,6} e^{E/RT} \text{ сек.} = 10^{-23,1} e^{E/RT} \text{ лет,} \quad (7$$

где T — температура хранения в °К.

В связи с этим необходимо иметь надежный метод определения энерги активации термического разложения в.в.

Из уравнения (2) и рис. 1 следует, что наиболее надежно и просто энер гию активации любого в.в. (поскольку все они разлагаются по мономол кулярному закону) можно определить по уравнению:

$$E = 4,57\, T\, (\lg B - \lg k_1), \quad (8$$

где B имеет теоретическое значение, равное частоте валентных колебани характеристической группы в молекуле в.в.

С меньшей, но достаточной точностью величину E можно определить и уравнения (3) по величине τ_i вблизи предела воспламенения (так называе мая температура вспышки), согласно которому:

$$E = 4,57\, T\, (\lg \tau_i - \lg A). \quad (9$$

Меньшая точность последнего уравнения связана с приближенностью опре деления из уравнения (5) теоретического значения A. Представляет интере вопрос о пределе применимости приведенных уравнений зависимости запаз дывания воспламенения от температуры при дальнейшем ее повышении

Поскольку в основе закона мономолекулярного разложения лежит пред ставление о диссоциации молекулы в результате увеличения энергии валент ных колебаний, то естественной границей применения указанных законо мерностей будет время возбуждения и перераспределения энергии валент ных колебаний связей в молекуле, т. е. время порядка $10^{-6} — 10^{-8}$ сек Поэтому кинетическая область температурной зависимости запаздывания воспламенения, показанная на рис. 1 за пределами эксперимента пунктир ной линией, должна здесь отклоняться от прямой.

За интерес к работе и ценные замечания приношу благодарность акад Н. Н. Семенову, чл.-корр. АН СССР К. И. Щелкину и проф. А. Ф. Беляеву

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
25 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР 1958, стр. 240. [2] С. З. Рогинский, Л. М. Сапожников, ЖФХ, **2**, 80 (1931) С. З. Рогинский, Zs. phys. Sowjet, **1**, 640 (1932); С. З. Рогинский, ЖФХ **3**, 419 (1932). [3] А. Я. Апин, О. М. Тодес, Ю. Б. Харитон, ЖФХ, **8**, 86 (1936). [4] К. К. Андреев, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ 1957, стр. 102. [5] Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Л., 1934. [6] О. М. Тодес ЖФХ, **13**, 7, 868 (1939); О. М. Тодес, Мелентьев, ЖФХ, **13**, 2, 1954 (1939) [7] Н. Н. Семенов, Изв. АН СССР,ОТН, № 5 (1953). [8] А. Я. Апин, Сборн. статей по теории взрывчатых веществ, М., 1940, стр. 106. [9] H. Henkin, R. McGill, Ind and Eng. Chem., **44**, № 6, 1391 (1952). [10] R. C. Farmer, J. Chem. Soc., **117**, 143 (1920). [11] A. Robertson, Trans. Farad. Soc., **44**, 677 (1948). [12] M. A. Cook T. Abegg, Ind. and Eng. Chem., **48**, № 6, 1090 (1956). [13] К. К. Андреев, Сборн статей по теории взрывчатых веществ, М., 1940, стр. 134. [14] A. Lukin, S. Roginsky, Acta phisico-chimica URSS, **2**, 385 (1935). [15] М. В. Волькенштейн М. А. Ельяшевич, Б. М. Степанов, Колебания молекул, **2**, М.— Л., 1949 Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952. [16] Ю. Б. Харитон, К. К. Андреев, Сборн. статей, Инициирующие взрывчатые вещества, в. 2 М., 1935. [17] C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., № 119, 120, 721 (1921). [18] А. А Солонина, Технология взрывчатых веществ, **5**, 71 (1925). [19] O. Turek, Chimie e Industrie, **26**, 781 (1931); С. З. Рогинский, К. К. Андреев, J. chim. phis. **30**, 487 (1933). [20] A. D. Ioffe, Proc. Roy. Soc. A, **208**, 188 (1951). [21] К. К. Андреев, Сборн. статей по теории взрывчатых веществ, М., 1940, стр. 134. [22] С. З. Рогинский, А. М. Магид, ЖФХ, **2**, 263 (1931). [23] A. Robertson, Trans Farad. Soc., **44**, 977 (1948).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. А. СИНИЦЫНА, Ю. Д. ЦВЕТКОВ, Х. С. БАГДАСАРЬЯН
и член-корреспондент АН СССР В. В. ВОЕВОДСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ОБЛУЧЕННОМ ТЕФЛОНЕ

Одним из возможных методов создания новых полимерных материалов является радиационная привитая полимеризация, в ходе которой полимерные молекулы наращиваются на радикалах, включенных в решетку основного полимера под действием облучения. Этот тип полимеризации может проводиться в различных вариантах. По-видимому, наибольший интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения представляет случай, когда полимер подвергается облучению в отсутствие мономера и привитая полимеризация протекает как последующая темновая реакция. Нам известна лишь одна работа ([1]), в которой изучался этот вид привитой полимеризации (на примере полиэтилена).

Ранее в Институте химической физики методом электронного парамагнитного резонанса (э. п. р.) было показано ([2]), что радикалы, образующиеся при облучении тефлона γ-лучами в вакууме при низкой температуре, обладают большой продолжительностью жизни. Под действием кислорода воздуха они превращаются в перекисные радикалы $-CF_2-\overset{O-O\cdot}{\underset{|}{CF}}-CF_2-$, которые могут сохраняться при комнатной температуре в течение нескольких месяцев.

В настоящем сообщении описываются некоторые данные по кинетике привитой полимеризации метилметакрилата на пленках из этого материала, а также результаты исследования этих пленок методом э. п. р.

Пленки тефлона толщиной 20—100 μ подвергались действию γ-лучей при температуре жидкого азота в вакууме. Величина дозы изменялась от 1 до 40 Мрад. После облучения пленки выдерживались на воздухе при комнатной температуре, после чего загружались в дилатометр с пришлифованным капилляром. Дилатометр в вакуумных условиях заполнялся метилметакрилатом. Объем дилатометра составлял 5 мл, навеска тефлона во всех случаях составляла 0,20 г. Привитая полимеризация проводилась при 50°. После проведения полимеризации на некоторую глубину (обычно не больше 15%) растворенный в мономере гомополимер отделялся от пленок тефлона растворением в хлороформе, пленки тефлона тщательно обрабатывались хлороформом, и гомополимер осаждался метиловым спиртом. Гомополимер и пленки тефлона доводились до постоянного веса. Средняя длина полимерной цепи P гомополимера вычислялась из вискозиметрических данных по формуле ([3])

$$P = 4{,}15\cdot(100\cdot[\eta])^{1{,}25}, \qquad (1)$$

где $[\eta]$ выражено в дл/г. Уравнение (1) применимо для нефракционированных полимеров при образовании полимерных молекул путем передачи цепи или диспропорционирования. В табл. 1 собраны результаты опытов по привитой полимеризации на облученном тефлоне. На рис. 1 изображены кривые хода полимеризации метилметакрилата на облученном тефлоне. На ос-

Таблица 1

Полимеризация метилметакрилата на облученном тефлоне (концентрация мономера 9,08 моль/л, объем дилатомера 5 см³, навеска тефлона 0,20 г)

№№ опытов	Толщ. пленки, μ	Доза облучения, Мрад	Время выдержки, сутки	Отношение веса привитого полимера к весу тефлона	Отношение веса гомополимера к весу привитого полимера	Начальная скорость полимеризации, $\frac{\text{моль}}{\text{л}\cdot\text{сек}} \cdot 10^6$	P
1	20	40	2	1,63	1,52	74,00	—
2	100	40	2	2,42	0,15	61,00	—
3	100	7	6	—	—	29,00	—
4	100	7	6	1,18	1,46	29,00	24500
5	20	2	1,5	1,80	0,90	31,50	24750
6	100	2	1,5	1,00	2,20	27,60	26800
7	60	2	9	—	—	14,20	—
8	100	2	9	0,91	1,70	12,60	24600
9	60	1	4	0,30	4,70	22,80	24500
10	100	1	4	0,24	5,00	20,20	24480

нованин табл. 1 и рис. 1 можно сказать следующее. Одновременно с привитой полимеризацией протекает и гомополимеризация, что обусловлено, по-видимому, реакцией передачи цепи через молекулы мономера.

При дозах от 1 до 7 Мрад начальная скорость суммарной (гомо- плюс привитая) полимеризации остается постоянной. При дозе 40 Мрад кинетические кривые характеризуются большой начальной скоростью и быстрым последующим замедлением скорости. Общая скорость полимеризации увеличивается при увеличении дозы и уменьшается при увеличении интервала времени между облучением и полимеризацией. При одинаковых навесках тефлона изменение толщины пленок, т. е. поверхности пленок, не влияет на общую скорость полимеризации. Отсюда следует, что скорость полимеризации не определяется скоростью диффузии мономера в пленки тефлона.

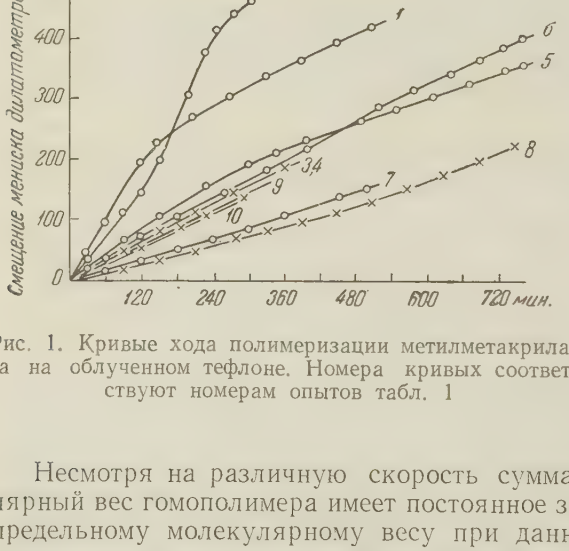


Рис. 1. Кривые хода полимеризации метилметакрилата на облученном тефлоне. Номера кривых соответствуют номерам опытов табл. 1

Несмотря на различную скорость суммарной полимеризации, молекулярный вес гомополимера имеет постоянное значение, равное, по-видимому, предельному молекулярному весу при данной температуре для обычной гомополимеризации, определяемому реакцией передачи цепи через молекулы мономера.

Пленки тефлона остаются нерастворимыми в хлороформе даже после прививки к ним 240% (по весу) метилметакрилата. Исследование степени кристалличности пленок тефлона методом дифракции рентгеновских лучей после прививки метилметакрилата показало, что кристалличность уменьшается по всей толщине пленки, а не только в поверхностном слое. Простое наложение пленки полиметилметакрилата соответствующей толщины на пленку тефлона не приводит к заметному снижению максимума рассеяния рентгеновских лучей *.

* Авторы выражают свою глубокую благодарность Б. И. Звереву за проведение этих исследований.

Интересные результаты были получены при исследовании методом п. р. процесса привитой полимеризации на облученных пленках тефлона. и опыты проводились в цилиндрическом дилатометре (внутренний диа-тр 0,35 см; объем 0,7 мл). В нижнюю часть дилатометра (1,5 см) вводились енки тефлона (0,135 г), и дилатометр обычным путем заполнялся в вакуе метилметакрилатом. Полимеризация проводилась при 70° в термостате. илатометр периодически вынимался термостата, быстро охлаждался до мнатной температуры, после чего непосредственно в дилатометре производилось измерение спектра э. п. р. пленок тефлона. На рис. 2, *а* показана зависимость I/I_0 от времени полимеризации (I_0 и I интенсивности линий поглощения перекисного радикала до начала полимеризации и в момент времени t). ривая *а* удовлетворяет уравнению акции первого порядка с константой $2 \cdot 10^{-2}$ сек$^{-1}$.

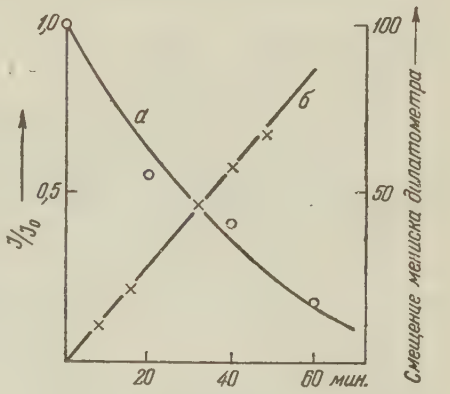


Рис. 2. Зависимость I/I_0 от времени полимеризации (*а*), кривая хода общей скорости полимеризации (*б*)

На рис. 2 *б* показана кривая хода щей скорости полимеризации. Как дно из рис. 2, уменьшение концентрации перекисного радикала почти на % практически не влияет на общую скорость полимеризации. Одновременно с ослаблением интенсивности линий поглощения перекисного радикала появляется и постепенно усиливается спектр другого радикала (рис. 3). Поскольку частично этот спектр перекрывается спектром перекисного радикала, точный анализ его затруднен. Однако для наблюдаемых компонент расщепление и соотношение интенсивностей соответствует, по-видимому, радикалу полиметилметакрилата, спектр которого хорошо известен в литературе (см., например, ([4])).

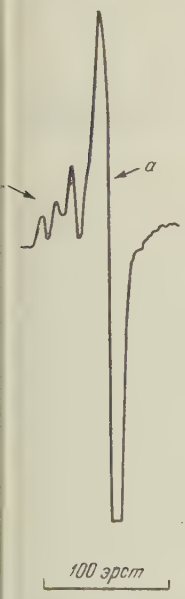


Рис. 3. Спектры э. п. р., полученные в ходе полимеризации: *а* — линии перекисного радикала, *б* — часть спектра радикала полиметилметакрилата

Следующий расчет показывает, что в условиях наших опытов высокой продолжительностью жизни обладают не только полиметилметакрилатные радикалы, привитые к исходному полимеру, но и «свободные» полиметилметакрилатные радикалы, приводящие к образованию гомополимера. Так как независимо от общей скорости полимеризации для гомополимера P равна

едельной величине 25 000, то отсюда следует, что скорость квадратичного обрыва молекулярных цепей $k_0 n^2$ значительно меньше скорости акции передачи цепи через молекулы мономера $k_{\text{пер}}\, nM$ (n — концентрация полимерных радикалов, M — концентрация мономера), т. е.

$$\frac{k_{\text{пер}} nM}{k_0 n^2} \gg 1. \qquad (2)$$

сли предположить, что скорость гомополимеризации протекает во всем

объеме дилатометра, то неравенство (2) можно записать в форме

$$\frac{k_{\text{пер}}}{k_{\text{р}}}\frac{k_{\text{р}}^2}{k_0}\frac{M^2}{V} \geqslant 1,$$

где k_p — константа скорости роста цепи, а V — скорость гомополимериза ции. Подставив численные значения констант $\left(\frac{k_{\text{р}}}{k_{\text{пер}}} = 25\,000 \text{ и } \frac{k_{\text{р}}}{k_0^{1/2}} \simeq 0{,}1\right.$ и скорости гомополимеризации, приведенные в табл. 1, мы получим дл интересующей нас дроби величины порядка 1, что не согласуется с неравен ством (2). Таким образом гомополимеризация, по-видимому, также проте кает только внутри пленки тефлона, где константа k_0 значительно меньш вследствие эффекта геля.

Ранее было показано (2), что при прогреве в вакууме тефлона, содержа щего перекисные радикалы, происходит обратимое отщепление молеку кислорода с образованием радикалов типа ·R.

$$-CF_2-\dot{C}F-CF_2-$$

Поставленные нами опыты показали, что облученный тефлон, выдержанны на воздухе, а затем в течение 2 час. прогретый в высоком вакууме при 190° не вызывает полимеризацию метилметакрилата. Любопытно, что гомополи меризация в этих условиях протекает, хотя и с меньшей скоростью. Возмож но, это объясняется тем, что вследствие полярного эффекта, вызванно влиянием атомов фтора, радикалы типа ·R легче отрывают атом водород от молекулы мономера, чем присоединяются к двойной связи

$$R\cdot + CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-COCH_3 \rightarrow RH + CH_2=\overset{\dot{C}H_2}{\overset{|}{C}}-COCH_3.$$

Институт химической физики
Академии наук СССР

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
28 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] D. Ballantine, A. Glines, G. Adler, D. Metz, J. polymer Sci., 34 419 (1959). [2] Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, М. А. Макульский Ю. С. Лазуркин, В. В. Воеводский, ДАН, 122, 1053 (1958). [3] N. Furman R. Mesrobian, J. Am. Chem. Soc., 76, 3281 (1954). [4] K. J. Abraham H. W. Melville, D. W. Overnall, D. H. Whiffen, Trans. Farad. Soc., 54 1133 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Ф. БЕЛЯЕВ

О СВЯЗИ СКОРОСТИ БЕСПЛАМЕННОГО ГОРЕНИЯ БЕЗДЫМНОГО ПОРОХА С ЕГО КИНЕТИЧЕСКИМИ КОНСТАНТАМИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 9 VII 1959)

В результате ряда работ ([1-4]) установлено, что при горении порохов и рывчатых веществ при атмосферном и более высоких давлениях реакция, ределяющая скорость горения, идет в газовой фазе, где и выделяется новное тепло превращения. В случае летучих взрывчатых веществ (к ко-рым относятся основные дробящие в.в., используемые на практике) овая фаза создается испарением ([1,2]). У нелетучих бездымных порохов овая фаза создается газификацией ([3]), а также диспергированием ([4]), путем образования дымогазовой смеси, которая при сгорании выделяет новное тепло. Скорость реакции в газовой (или дымогазовой) фазе возрастает давлением; поэтому при средних и больших давлениях именно она идет наибольшей скоростью; тепловой поток из зоны реакции в газовой или могазовой фазе вызывает разложение или испарение конденсированной вы. В результате наблюдаемая скорость «исчезновения» последней (ско-сть ее испарения, газификации, диспергирования) при значительных влениях определяется, в основном, реакцией в газовой или дымогазовой ве.

В результате работ П. Ф. Похила ([4]) в настоящее время установлено, что определенных условиях процесс распространения горения может вызы-ться только реакцией в конденсированной фазе. Если уменьшать давление, и котором идет горение, то летучие в. в. при некотором давлении пере-ют гореть. В случае же бездымного пороха и некоторых других веществ и достаточном снижении давления возникает беспламенное горение. При давлениях 2 мм рт. ст. и меньше порох горит совершенно без пла-ни; пороховая палочка как бы «тает» со скоростью, значительно меньшей рости горения при атмосферном давлении, т. е. при наличии пламени. хилом приведены убедительные доказательства того, что беспламенное рение вызывается реакцией, идущей в конденсированной фазе пороха и провождающейся диспергированием.

В свое время автор ([2]) применил теорию распространения горения в га-к, развитую Я. Б. Зельдовичем и Д. А. Франк-Каменецким ([5]), к случаю рения испаряющегося взрывчатого вещества — нитрогликоля, где реакция ведомо идет в газовой фазе. Было показано, что использование теории дает бщем правильный порядок скорости распространения пламени нитро-иколя, что было отмечено Н. Н. Семеновым ([6]).

Неудачным моментом работы автора ([2]) была попытка рассматривать новную реакцию как мономолекулярную, зависящую вместе с тем от сла столкновений. В действительности основную реакцию следует счи-ть бимолекулярной, что и было сделано автором ([7]). В настоящей заметке ссматривается вопрос о возможности применения теории Зельдовича к учаю беспламенного горения, т. е. к случаю, когда реакция идет только конденсированной фазе. Зельдовичем ([3]) было дано выражение (на основе щей теории) для скорости распространения в веществе тепловой волны

экзотермической реакции, идущей в конденсированной фазе

$$u = \frac{1}{\rho c_p (T_п - T_0)} \sqrt{2\eta Q \rho B l^{-E/RT_п} \frac{RT_п^2}{E}} \frac{см}{сек}. \quad (1$$

Здесь u — скорость горения (скорость распространения тепловой волны), ρ — плотность вещества; c_p — удельная теплоемкость; $T_п$ — температур на «горящей» поверхности вещества (максимальная температура конденси рованной фазы); T_0 — начальная температура вещества; η — коэффициен теплопроводности вещества; B — предэкспоненциальный множитель ко станты скорости реакции; E — энергия активации; R — газовая постоянная.

Выводя формулу (1), Зельдович ставил задачу — определить скорост перемещения границы бурного вскипания летучих взрывчатых веществ из-з реакции в конденсированной фазе и условия, при которых такое бурное вски пание возможно. Но очевидно, что эта же формула (1) без каких-либо изм нений может быть применена к случаю беспламенного горения пороха в ва кууме, когда распространение реакции осуществляется реакцией в конде сированной фазе и приводит к диспергированию вещества.

Проведем соответствующий подсчет для пироксилинового пороха, дл которого все необходимые константы известны. Значения ρ, c_p, η о ределены давно. Кинетические константы B и E у различных авторов зна чительно отличаются. Но они входят в виде произведения $Bl^{-E/RT_п}$, которо изменяется мало по сравнению с B и E в отдельности. Мы используем да ные Андреева и Самсонова по разложению пироксилина в вакууме ([8]). Значения $T_п$ и Q в условиях беспламенного горения пироксилинового пор ха определены Похилом ([4]). Несколько раньше величина $T_п$ косвенным м тодом была оценена Лейпунским ([9]). Приводим соответствующие численны значения. $\rho = 1{,}6$ г/см^3; $c_p = 0{,}29$ кал/град·г; $\eta = 5{,}5 \cdot 10^{-4}$ кал/см·сек·град $Q = 80$ кал/г, $B = 10^{17}$ сек$^{-1}$; $E = 44600$ кал/моль; $T_п = 573°$ К ($\sim 300°$ С $T_0 = 363°$ К. (Устойчивое беспламенное горение пироксилинового порох в вакууме наблюдалось Похилом лишь при начальной температуре 90° и выше.) Подставляя все эти значения в формулу (1), получим $u = 3{,}4 \cdot 10^{-2}$ см/сек. Опытное значение скорости беспламенного горения, изме ренное Похилом при $t = 90°$ С, составляет $8 \cdot 10^{-2}$ см/сек. Таким образом, вы численное по формуле Зельдовича значение скорости беспламенного горе ния оказалось примерно в два раза ниже опытного значения, что следуе считать хорошим результатом.

Возможная ошибка в оценке B и E полностью перекрывает полученно расхождение. Кроме того, из вида формулы (1) очевидно, что в основу Зельдовичем положен простейший мономолекулярный закон. Если в де ствительности кинетика сложнее, то это не может не сказаться на конечно результате. Поэтому на лучшее согласие между опытным и вычисленны значением, по существу, нельзя и рассчитывать. Обратимся теперь к завис мости скорости горения от давления и начальной температуры. В обычны условиях практического использования скорость горения возрастает с давл нием; этот факт — основа внутренней баллистики. Похилом ([4]) было уст новлено, что в интервале давлений от 2 до 30 мм рт. ст. скорость беспламе ного горения пороха не зависит от давления; этот факт полностью объясняе ся формулой (1): в нее не входит ни одна величина, зависящая от давлени Лишь с давления 70 мм рт. ст. скорость горения пороха начинает увелич ваться. Видимое пламя появляется при более низком давлении, но оно сл бое и находится на значительном расстоянии от поверхности пороха. П мере повышения давления пламя становится ярче и приближается к повер ности. Очевидно, при давлении 70 мм рт. ст. тепловой поток из зоны пламе уже начинает ускорять разложение конденсированной фазы. По мере дал нейшего роста давления скорость горения увеличивается именно из-за уск рения реакции в газовой или дымогазовой фазе и соответственного увелич ния теплового потока из зоны пламени.

Согласно Похилу ([4]) скорость беспламенного горения быстро растет с еличением начальной температуры; при увеличении температуры от 90 140° С скорость возрастает от 0,08 см/сек до 0,14 см/сек, т. е. в 1,75 за. Такое увеличение скорости горения может быть получено из формулы льдовича, если предположить, что при увеличении начальной температу- от 90 до 140° $T_п$ увеличивается на 10° и становится равной 583° К. о предположение как качественно, так и количественно полностью согла- ется с выводами Лейпунского ([9]) о характере роста $T_п$ в зависимости от T_0.

Таким образом, формула Зельдовича (1) хорошо описывает беспламенное рение бездымного пороха. При этом правильной получается как абсолют- я величина скорости горения, так и основные фундаментальные зависимо- и скорости горения от давления и начальной температуры. Здесь важно дчеркнуть следующее обстоятельство. Вычислять скорость горения по рмуле (1), конечно, не имеет смысла. Скорость горения является величи- й, легко измеряемой с высокой точностью. Поэтому весьма существенной ляется обратная задача. Предположим, что мы из опыта установили зна- ние скорости горения и зависимость от давления и начальной температу- ; пользуясь формулой (1), мы можем сделать важные выводы о характере рения, установить, действительно ли мы имеем дело с горением, связан- м с реакцией в конденсированной фазе, и уточнить некоторые трудно опре- лимые параметры (E, $T_п$ и т. д.).

В свое время автором ([10]) было изучено беспламенное горение гремучей ути (в вакууме) и определена его скорость (0,4 см/сек). Величина $T_п$ для спламенного горения гремучей ртути измерена Похилом. Принимая $T_п$= 320° и используя данные о кинетических константах, найдем, что скорость спламенного горения U гремучей ртути, вычисленная по уравнению , в несколько раз меньше скорости, установленной из опыта. Согласие этом случае несколько хуже, чем в случае пироксилинового пороха, но зна- ния кинетических констант (E, B так же, как и $T_п$) для гремучей ртути нее надежны. Можно в итоге предполагать, что скорость беспламенного рения гремучей ртути также целиком определяется реакцией в конденси- ванной фазе, что и было постулировано Похилом ([4]).

Аналогичный анализ, проведенный в случае пикрата калия (для кото- го $T_п$ неизвестно), показывает, что скорость горения его в вакууме может ределяться простейшей мономолекулярной реакцией в конденсированной зе только в том случае, если $T_п > 500°$. Если прямые измерения покажут, о значения $T_п$ меньше, то из этого следует сделать вывод, что характер инетики более сложен.

В условиях практического применения, в частности, в условиях поро- вого ракетного двигателя, основная реакция идет в газовой или дымога- вой фазе. Разложение конденсированной фазы в этих условиях вызы- ется, прежде всего, потоком тепла из зоны пламени, точнее, из зоны газо- ых или дымогазовых реакций. Тем не менее, изучение разложения конден- ированной фазы представляет большой интерес: процесс разложения на- инается в конденсированной фазе и последняя является «поставщиком» родуктов в основную зону, определяющую скорость горения. Приведен- ые выше примеры показывают, что при исследовании процесса превраще- ия в конденсированной фазе использование теории Зельдовича является еобходимым и должно принести весьма большую пользу.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
27 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Ф. Беляев, ЖФХ, **12**, 93 (1938). [2] А. Ф. Беляев, ЖФХ, **14**, 1009 (1940). Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, **12**, 498 (1942). [4] П. Ф. Похил, Физика взрыва, Сборн. 2, Изд. АН СССР, 1953, стр. 181. [5] Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменец- ий, ЖФХ, **12**, 100 (1938). [6] Н. Н. Семенов, Усп. физ. наук, **23**, 251 (1940); **24**, 434 940). [7] А. Ф. Беляев, Докт. диссертация, М., 1946. [8] К. К. Андреев, Б. С. Сам- онов, ДАН, **114**, 815 (1957). [9] З. И. Аристова, О. И. Лейпунский, ЖФХ, , 1391 (1946). [10] А. Ф. Беляев, А. Е. Беляева, ЖФХ, **20**, 1381 (1946).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИ

Член-корреспондент АН СССР Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВ,
Г. М. МАМЕДАЛИЕВ, Г. Н. СУЛЕЙМАНОВ и Д. Д. КИЧИЕВА

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕФОРМИНГ ЛЕГКОГО МАСЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ПИРОЛИЗЕ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛАТОВ

В последнее время, с целью расширения ресурсов этилена, пропилен бензола, толуола и ксилолов, процессы пиролиза газообразных углевод родов и нефтяных дистиллатов получили широкое применение в нефтяно и нефтехимической промышленности.

При пиролизе в зависимости от состава сырья и условий пирогенно распада, наряду с газообразными олефиновыми углеводородами образуетс также 20—30% смолы, богатой бензолом, толуолом, ксилолами и другим алкилароматическими углеводородами. Нами был проведен ряд исслед ваний по каталитическому реформингу легкого масла, полученного пр различных режимах пиролизного производства. Было показано, что в усл виях умеренно-повышенного давления (3—5 атм, при 400—500°) над алю мосиликатами происходит глубокое преобразование содержащихся в ле ком масле ароматических и непредельных углеводородов со значительны увеличением при этом выхода бензола, толуола и ксилолов ([1-5]).

В настоящей работе приводятся основные результаты исследований п каталитическому реформингу легкого масла пиролиза тяжелого дистилла ного сырья с целью увеличения выхода низкомолекулярных ароматически углеводородов, и более подробно рассматривается вопрос о ксилоле и е изомерах.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья было использовано легкое масло пиролиз тяжелого дистиллатного сырья бакинского завода «Нефтегаз». Продук выкипал в интервале температур 47—250°; удельный вес его был: 0,874 n_D^{20} 1,5068, средн. мол. вес 126, йодное число 61, весовое содержание непр дельных 30%, ароматических 63%, нафтеновых и парафиновых углеводоро дов — 7%. Опыты проводились на лабораторной установке проточно типа под давлением. Было изучено влияние температуры, давления, ск рости на процесс.

Характеристики катализатов, полученных при различных температура приведены в табл. 1 и 2.

Как видно из данных табл. 1, в условиях реакции происходит глубока химическая стабилизация непредельных соединений, что подтверждаетс снижением йодных чисел от 61 в исходном сырье до 0—1,5 в катализате.

Наблюдается значительное увеличение содержания низкомолекулярны ароматических углеводородов, что главным образом происходит за сче глубокого преобразования содержащихся в исходном продукте высококи пящих алкилбензолов и непредельных соединений. Так, в результат однократной переработки при 500° выход бензольной, толуольно ксилольной фракций увеличивается от 7,6, 13,3, 12,1% в сырье до 12 22,0, 19,2% в катализате (табл. 2).

Таблица 1

Влияние температуры на процесс каталитического реформинга легкого масла пиролиза тяжелого дистиллатного сырья

Давление 5 атм; скорость 0,5 л на 1 л катализатора в час; продолжительность 50 мин.

	Легкое масло	450°	500°	520°		Легкое масло	450°	500°	520°
атериальный баланс,					125—132	2,5	0,8	0,6	0,9
вес. %:					132—134	1,3	0,4	0,6	0,9
Катализат	—	90,3	86,7	83,0	134—146	12,1	16,0	19,2	18,1
Газ	—	2,6	6,7	9,0	146—149	1,4	0,9	1,2	0,8
Кокс	—	5,2	5,6	6,5	149—160	6,3	5,5	5,5	4,0
Потери, %	—	1,9	2,0	2,2	160—165	2,5	3,7	2,9	2,4
ракционный состав,					165—175	6,0	3,6	2,6	3,1
%:					175—180	2,7	1,8	2,8	2,0
Нач. кип. °С	47	40	40	42	180—185	3,0	1,5	2,9	1,3
до 76°,	1,9	3,5	2,5	1,3	185—200	0,8	2,3	2,2	2,9
76—78	1,2	1,4	0,7	0,9	Конец отгона, °С	201	200	200	201
78—83	7,6	11,7	12,1	12,0	Общий выход, %	74,1	78,7	83,0	80,2
83—88	1,3	0,9	0,9	0,8	Остаток, %	24,2	19,9	15,0	16,8
88—95	1,6	0,9	0,8	0,9	Потери, %	1,7	1,4	2,0	2,0
95—103	1,4	1,0	0,9	0,8	d_4^{20}	0,8748	0,8642	0,8698	0,8770
103—108	1,8	0,9	1,0	0,7	n_D^{20}	1,5068	1,5088	1,5110	1,5108
108—113	13,0	20,5	22,4	25,5	Йодное число	60,97	0,0	0,0	1,57
113—118	1,5	0,7	0,7	0,9	Сульфируемость, %	93	90	96,6	99,2
118—125	2,4	0,7	0,8	1,0					

Таблица 2

Характеристика ароматических фракций

	Легкое масло	450°	500°	520°
Фракция 78—83°				
Выход на катализат, %	7,6	11,7	12,0	12,0
d_4^{20}	0,8665	0,8692	0,8695	0,8690
n_D^{20}	1,4924	1,4966	1,4968	1,4970
Йодное число	31,4	0,0	0,0	0,0
Сульфируемость, %	100	95,5	95,8	96,7
Фракция 108—113°				
Выход на катализат, %	13,4	20,4	22 3	25,5
d_4^{20}	0,8594	0,8645	0,8676	0,8654
n_D^{20}	1,4888	1,4940	1,4976	1,4960
Йодное число	25,6	0,0	0,0	0,0
Сульфируемость, %	96,3	97,8	100	97,1
Фракция 134—146°				
Выход на катализат, %	12,1	16,0	19,2	18,12
d_4^{20}	0,8652	0,8624	0,8636	0,8645
n_D^{20}	1,4970	1,4930	1,4968	1,4980
Йодное число	68,5	0,0	0,0	0,0
Сульфируемость, %	95	96,3	98,0	100,0

В табл. 3 приводится углеводородный состав узких бензольных, толуольных и ксилольных фракций исходного легкого масла и катализатов, полученных при различных температурных режимах.

Характерным для данного процесса является то, что наряду с увеличением бензольной, толуольной и ксилольной фракций происходит также значительное повышение содержания соответствующих ароматических углеводородов в этих фракциях, в то время как содержание этих же углеводо-

родов в бензольной, толуольной и ксилольной фракциях исходного легкого масла находится на уровне 90, 87 и 69%. Содержание бензола в бензольной фракции (78—83°) катализата составляет 96%. Содержание толуола и ксилолов в толуольной (108—113°) и в ксилольной (134—146°) фракциях катализата колеблется в пределах 98—100%.

Серия опытов была проведена по изучению влияния давления и скорости подачи сырья. Полученные данные показали, что повышение давления выше 5—10 атм. не оказывает существенного влияния на выход целевых ароматических углеводородов. При оптимальной температуре и давлении полученные в интервале скорости 0,5—0,75 $час^{-1}$ катализаты по своему качеству практически не отличались друг от друга.

Таблица 3

Углеводородный состав основных ароматических фракций	Легкое масло	450°	500°	520°
Фракция 78—83°				
Выход, %	7,6	11,7	12,0	12,0
Ароматические	89,4	95,5	95,8	96,7
Непредельные	10,6	0,0	0,0	0,0
Нафтен + парафин	—	4,5	4,2	3,3
Фракция 108—113°				
Выход	13,4	20,4	22,3	25,5
Ароматические	85,1	97,8	100	97,8
Непредельные	11,2	0,0	0,0	0,0
Нафтен + парафин	3,7	2,2	0,0	2,2
Фракция 134—146°				
Выход	12,1	16,0	19,2	18,1
Ароматические	67,0	95,3	98,0	100
Непредельные	28,0	0,0	0,0	0,0
Нафтен + парафин	5	4,7	2,0	0,0

Таким образом, установлено, что при температуре 500°, давлении 5—10 атм. и скорости 0,5—0,75 $час^{-1}$ каталитический реформинг легкого масла сопровождается значительным увеличением выхода бензола, толуола и ксилолов. Более подробно было изучено увеличение выхода отдельных ксилолов при реформинге, что представляет большой практический интерес для развития производства синтетического волокна, пластмасс и других полимерных материалов.

В табл. 4 приведены данные по выходу ксилолов на пиролизуемое сырье до и после каталитического реформинга легкого масла.

Таблица 4

Выходы ароматических углеводородов C_8 в легком масле

	До риформинга	После риформинга
Выход легкого масла на пиролизуемое сырье, %	17	14,8
Содержание фр. 134—146° в легком масле, %	12,1	19,2
Выход фр. 134—146° на пиролизуемое сырье, %	2,04	2,84
Количество ароматических углеводородов во фр. 134—146°, %	68	98
Общий выход ароматических углеводородов C_8 на пиролизуемое сырье, %	1,4	2,8

Эти данные показывают, что в найденных оптимальных условиях достигается двухкратное увеличение ресурсов ароматических углеводородов C_8 по сравнению с их потенциальным содержанием в исходном сырье.

С целью определения количественного содержания изомеров ксилола и этилбензола в ксилольной фракции как исходного сырья, так и после каталитического реформинга, указанная фракция была подвергнута окислению и спектральному анализу. Перед определением непредельные углеводороды, содержащиеся в ксилольной фракции исходного легкого масла, удалялись путем обработки этой фракции полухлористой серой.

Исследование ксилольной фракции легкого масла и полученного при реформировании катализата показало, что в ходе каталитической переработки происходит увеличение количества параксилола в смеси ароматических углеводородов C_8 от 16—18% до 24—25% с одновременным снижением содержания этилбензола от 18—20% до 14—15% и метаксилола от 42—43% до 37—39% (табл. 5).

Таблица 5

Содержание *о*-, *п*- и *м*-ксилолов и этилбензола в их смеси до и после реформинга (в весовых процентах)

	В ксилольной фракции легкого масла после удаления непредельных		В катализате	
	методом окисления	методом спектроскопии	методом окисления	методом спектроскопии
Этилбензол	18—20	18	14	15
о-Ксилол	21	23	23	21
п-Ксилол	16—18	17	24—25	25
м-Ксилол	43	42	38	39

Реформинг легкого масла пиролиза тяжелого дистиллатного сырья над синтетическими алюмосиликатами по сравнению с существующим промышленным методом сернокислотной очистки позволяет увеличить выход низкомолекулярных ароматических углеводородов, в том числе ксилолов, в два раза.

Из приведенных данных видно, что процесс каталитического реформинга легкого масла пиролизного производства представляет собой перспективный процесс и его практическое использование позволит увеличить ресурсы низкомолекулярных ароматических углеводородов.

Институт нефтехимических процессов
Академии наук АзербССР

Поступило
23 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. Г. Мамедалиев, Г. М. Мамедалиев, Авторские свидетельства № 9473, 9474, 9475, 2/3 (1949). [2] Ю. Г. Мамедалиев, Г. М. Мамедалиев, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, № 8, 986. [3] Ю. Г. Мамедалиев, А. В. Топчиев, Г. М. Мамедалиев, Г. Н. Сулейманов, ДАН, **106**, № 6, 1027 (1956). [4] А. В. Топчиев, Г. М Мамедалиев, Ю. Г. Мамедалиев, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, № 11, 1390. [5] Г. М. Мамедалиев, Ю. Г. Мамедалиев, А. В. Топчиев, Изв. АН СССР, ОТН, № 6, 91 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ГЕОЛОГИ

А. Я. КРЫЛОВ и Ю. И. СИЛИН

ПРИМЕНЕНИЕ АРГОНОВОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИГРАЦИИ ТЕРРИГЕННЫХ ОСАДКОВ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 4 VI 1959)

В своих предыдущих работах ([5]) мы показали, что при разрушении гр нитоидов намечается два этапа изменения отношения $\frac{Ar^{40}}{K^{40}}$. На перв этапе (этап развития трещиноватости и распада пород) аргон-калиев отношение несколько уменьшается. В конечных продуктах разрушения песках и обломочных глинах — аргон-калиевое отношение вновь восстана ливается до уровня наблюдаемого в сохранных породах. Это явление м объясняли естественным отбором мелких «блоков» полевого шпата, с гр ней которого снят «избыточный» калий.

На примере изучения гранитных галек, песков, песчаников различно возраста и некоторых типов глин Северной зоны Тянь-Шаня было показан что их возраст, определенный по отношению $\frac{Ar^{40}}{K^{40}}$, всюду равен во расту исходного материала — каледонских гранитоидов и метаморфиче ких пород ([1], [3], [5]). Это явление, наблюдаемое на значительной территори с одновозрастным кристаллическим фундаментом указывает на то, что ры лые отложения ссадочного чехла Северной зоны Тянь-Шаня образованы местного материала.

В качестве одного из дальнейших этапов развития предлагаемого напра ления исследований, в данной работе мы рассмотрим возможность устано ления областей сноса рыхлых отложений на примерах ледниковых отл жений Прибалтики и прибрежных песков Черного моря.

Возраст песков ледниковых отложений Пр балтики. Ледники последнего оледенения Фено-Скандии при сво наступлении на Европу принесли с собой много валунного и песчаного м териала с Балтийского щита. Эти флювиогляциальные отложения изучали многими исследователями с различных позиций. Одной из наиболее инт ресных работ данного направления нам представляется исследование Седе хольма, который по петрографическим признакам установил области сно и ореолы рассеяния эратических валунов. Схема Седерхольма вошла во мн гие курсы геологии как классический образец такого рода исследовани Если мы, опираясь на эту схему, проследим изменение аргонового возрас ледниковых песков в пределах ореолов Седерхольма и сравним их с во растом коренных пород предполагаемой области сноса, то это будет, с одно стороны, хорошая проверка устойчивости аргон-калиевого отношения пр длительной транспортировке песков льдами, а с другой — иллюстрац применимости аргонового метода к подобным задачам.

В качестве примеров рассмотрим некоторые пробы из «южно-карельск го» и «южно-скандинавского» ореолов Седерхольма.

В табл. 1 приведены некоторые данные для «южно-карельского» ореол (возраст вычислен при значении $\lambda_K = 5{,}57 \cdot 10^{-11}$ год$^{-1}$ и $\lambda_\beta = 4{,}72 \cdot 10^{-10}$ год$^{-1}$

Пробы №№ 6 и 7 взяты из канав в окрестностях Зеленогорска и Ком рова, проба № 8 — в Ленинграде. Это типичные флювиогляциальные отл

Таблица 1

№ пробы	Порода	Место взятия пробы	[K], %	[Ar], $\frac{см^3}{г} \cdot 10^{-6}$	T, млн. лет
1	Гранит рапакиви	Выборгский массив	5,88	5,3	1540
2	Полевошпатовая фракция рапакиви	То же	7,83	6,5	1450
3	Граниты	Центральная Карелия	—	—	1510
4	Граниты IV магматического цикла		—	—	1380
5	Гранит рапакиви	Питкяранти	4,30	3,86	1535
6	Песок ледниковый	Зеленогорск	3,40	2,9	1480
7	То же	Комарово	2,5	2,2	1520
8	То же	Сосновка (Ленинград)	2,63	2,16	1460
9	Песок прибрежный (0,5 мм)	Устье Невы	2,34	1,82	1390
10	То же (0,5—2 мм)	То же	2,48	1,95	1400
11	Песок ледниковый	Вешняки (Москва)	0,40	0,29	1400

Примечание. Пробы №№ 1—4 — по Э. К. Герлингу (1).

кения. Пробы №№ 9 и 10 взяты на морском побережье у устья р. Невы. ти пески претерпели многократные переотложения и переносы в ледниковое ремя и при регрессиях и трансгрессиях Балтийского моря.

Тем не менее, возраст всех пяти проб песков весьма близок к возрасту атеринских гранитов (пробы №№ 1—5).

Более того, проба № 11, взятая из ледниковых отложений Подмосковья которые были перенесены ледником на 800 км), сохраняет возраст материнских карельских гранитов.

Таблица 2

№ пробы	Порода	[K], %	[Ar], $\frac{см^3}{г} \cdot 10^{-6}$	T, млн. лет
1	Кристаллические породы (юг Швеции)			1000
2	Песок дюнный (у оз. Копань)	0,48	2,51	1035
3	Песок прибрежный (у оз. Копань)	0,66	4,07	1170
4	Песок моренный (у оз. Копань)	0,78	3,92	1000

В табл. 2 приведены некоторые данные по возрасту гранитоидов и метаморфических пород юга Швеции (по данным лаборатории докембрия) и прибрежных и ледниковых песков из Польши (образцы П. К. Каплина).

Как видно из табл. 2, здесь возраст ледниковых песков также примерно соответствует возрасту исходного материала.

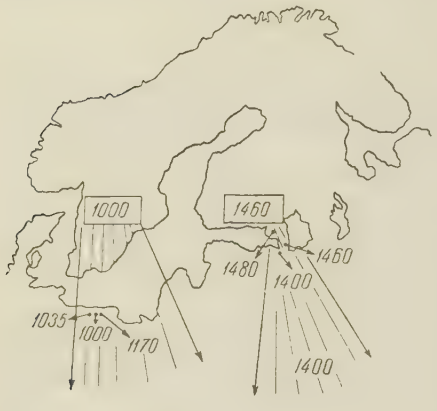
Возраст песков Черного моря в различных онах побережья. Рассмотрим возраст четырех проб черноморского

Таблица 3

№ пробы	Место взятия	Главная область сносов	[K], %	[Ar], $\frac{см^3}{г} \cdot 10^{-6}$	T, млн. лет
1	У оз. Шаганы	Бассейн р. Дуная	0,37	0,46	300
2	У Одессы	Украинский щит и частично Прикарпатье	0,21	1,07	1020
3	У Анапы	Северный Кавказ и частично русская платформа	0,79	1,70	500
4	Район Супсы	Закавказье	2,23	0,5	50

песка (пробы Е. Н. Невесского). На этом примере интересно проверить хотя бы схематично, насколько сохраняется возраст в песках, характерны для пород питающих провинций. Из табл. 3 видно, что в схеме это положени подтверждается.

Возраст пробы № 1 — герцинский, характерный для большинства гра нитоидов Карпат. Проба № 2 имеет протерозойский возраст, определяемы докембрийскими породами Украин ского щита и примесью более молодо го материала. Возраст песков проб № 3 обусловлен Северо-кавказски материалом, но несколько удревле за счет частичного сноса с Русско платформы. Пески пробы № 4 показа ли третичный возраст, обусловленны молодыми закавказскими магматиче скими породами.



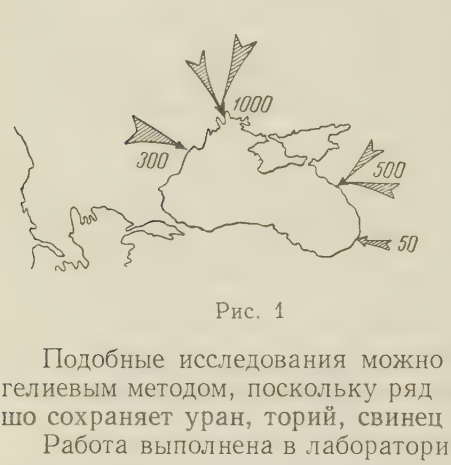


Рис. 1

Следует отметить, что материа для табл. 3 подобран весьма схематич но, но и в этом виде грубые законо мерности видны совершенно ясно. Та ким образом, на основании приведен ных примеров можно утверждать, чт аргон-калиевое отношение в песках песчаниках сохраняется весьма близ ким к таковому в исходных извер женных или метаморфических поро дах. Следовательно, это обстоятель ство можно использовать как для па леогеографических построений, так для изучения современной миграци песков.

Схематично изложенные выше дан ные можно представить так, как эт изображено на рис. 1.

Подобные исследования можно проводить, пользуясь и свинцовым ил гелиевым методом, поскольку ряд акцессорных минералов в шлихах хоро шо сохраняет уран, торий, свинец и гелий ([2], [7]).

Работа выполнена в лаборатории И. Е. Старика, которому авторы выра жают признательность за советы и помощь.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
25 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Я. Крылов, Н. В. Барановская, Г. П. Ловцюс, Тр. V сесси Комиссии по определению абсолютного возраста, М., 1958, стр. 254. [2] А. Я. Крыло Тр. I сессии Комиссии по определению возраста геол. формаций, М., 1954, стр. 21 [3] А. Я. Крылов, Н. В. Барановская, Ю. И. Силин, Тр. VI сессии Коми сии, Свердловск, 1957. [4] А. Я. Крылов, Ю. И. Силин, А. В. Ловцюс, ДАН 124, № 3, 658 (1959). [5] А. Я. Крылов, Ю. И. Силин, Тр. VII сессии Комиссии п определению абсолютного возраста, М., 1958. [6] А. Я. Крылов, Ю. И. Силин ДАН, 122, № 5, 889 (1958). [7] А. Я. Крылов, Тр. 3-й сессии Комиссии по опр делению возраста, М., 1955, стр. 112.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ГЕОЛОГИЯ

Н. В. РЕНГАРТЕН

МОРСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ В КРОВЛЕ АРМАВИРСКОЙ СВИТЫ БЛИЗ г. АРМАВИРА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 18 VII 1959)

Правый берег р. Кубани между Старой Станицей (против г. Армавира) хут. Восточным сложен песчано-глинистыми отложениями неогенового возраста. По балке Кизиловой, начиная от ее устья и вплоть до верховьев, прослеживается почти непрерывный ряд обнажений, который легко позволяет составить здесь послойный геологический разрез. Нижняя часть разреза представлена фаунистически охарактеризованными морскими осадками верхнего сармата. Вся остальная часть разреза (около 40 м мощности) относилась до сих пор целиком к континентальным образованиям и до 1956 г. считалась лишенной палеонтологических остатков.

В. П. Колесников ([1]) выделил эту часть разреза в самостоятельную свиту — армавирскую и условно отнес время ее образования к надпонтическому. Н. А. Лебедева ([3]) обнаружила в армавирской свите, в горизонте пестроцветных (зеленовато-бурых) песчано-глинистых пород обильные скопления остатков млекопитающих. По определениям Л. И. Алексеевой ([2]), здесь найдены кости скелета и зубы гиппариона, метаподиальные кости и зубы хилотерия, костные остатки крупного носорогообразного животного и др. Эта фауна позволила Л. И. Алексеевой дать предварительное заключение о возрасте костеносного горизонта, ограничив его пределами верхний миоцен — нижний плиоцен.

Нашими литологическими исследованиями 1958 г. удалось установить, что самый верхний горизонт разреза (мощностью 2,5—3,0 м), венчающий армавирскую свиту, генетически не связан с тем единым аллювиальным комплексом, который охватывает собой всю основную по мощности часть армавирской свиты. Этот горизонт включает глинисто-алевритовые и мергелистые осадки морского происхождения и характеризуется присутствием прослоев, богатых фораминиферами, скелетными остатками известняковых микроводорослей и аутигенными образованиями глауконита.

Континентальная армавирская свита сложена несколькими однотипно построенными пачками, состоящими внизу из мелко- и среднезернистых косослоистых песков русловых фаций, которые кверху сменяются алевритовыми и глинистыми озерно-пойменными отложениями. Среди последних встречаются карбонатизированные прослои со следами нацело минерализованной корневой системы. В основании пачек наблюдаются небольшие внутриформационные размывы. Общая мощность свиты достигает 35—37 м.

Морские отложения, перекрывающие эту аллювиальную свиту, были встречены нами в верховьях балки Кизиловой, почти у самой кромки правого берега р. Кубани. Здесь, в выемке дороги, поднимающейся в сторону с. Форштадта, прекрасно вскрыт контакт континентальной и морской серии. Контакт трансгрессивный, с базальным конгломератом (0,2 м мощности). Выше следуют глинисто-алевритовые, в прослоях сильно известковистые (мергелистые) светло-серые и палевые породы. В них отчетливо выражена тонкая горизонтальная и полого-косая, разно направленная слоистость. Мергелистые прослои особенно богаты остатками фораминифер и микроводорослей. Это — тонкослоистые палевые с бурыми пятнами гидроокислов железа пелитоморфные породы, содержащие до 22% карбонатного материала.

Гранулометрический состав нерастворимого остатка (в процентах): 0,5—0,25 мм 01; 0,25—0,10 мм 0,9; 0,10—0,25 мм 12,1; 0,05—0,01 мм 16,6; <0,01 мм 70,3.

Основная масса породы состоит из тонкочешуйчатого глинистого материала и тонкозернистого карбоната. Присутствуют алевритовые частицы кварца, слюд, плагиоклазов. Характерно наличие аутигенных выделений глауконита. Последний дает обособленные сгустки (диаметр которых заметно превышает размеры кварцевых и других терригенных частиц), а также пигментирует глинисто-карбонатную массу, образуя мелкие пятна с размытыми краями. Порода изобилует раковинками фораминифер и скелетными остатками микроводорослей (овальные и округлые известковые тельца); здесь же встречаются карбонатные спикулы губок.

Общая мощность морских отложений в этом обнажении 2,5—3 м.

По условиям залегания, литологическому типу осадков, характеру слоистости, минеральному составу и присутствию микрофауны и флоры описываемый горизонт резко отличается от подстилающих его отложений собственно армавирской, континентальной свиты. Совершенно очевидно, что он относится к другому генетическому комплексу и поэтому не должен быть включен в состав армавирской свиты — тем более, что наличие отчетливого трансгрессивного контакта с базальным конгломератом, а также резко иной минеральный состав осадков этого горизонта позволяют допустить и возрастные отличия его от нижележащей континентальной серии.

К сожалению, найденная нами микрофауна еще не определена, и поэтому вопрос о возрасте включающих ее слоев остается открытым. Некоторые предположения относительно верхней возрастной границы можно сделать на основании следующих наблюдений. Судя по материалам Н. А. Лебедевой, в подошве аллювиальных галечников, лежащих стратиграфически выше армавирской свиты, встречаются почти неокатанные обломки мергелей и известковистых алевритов с той же фауной фораминифер. Если окажется, что эти обломки происходят из пород описанной нами морской серии, то тогда возраст последней должен быть древнее галечников, которые Н. А. Лебедева считает среднеплиоценовыми (доапшеронскими).

Следует еще отметить, что уже далеко за пределами бассейна р. Кубани, на территории Сальских степей, находятся породы, генетически близкие морским отложениям армавирского разреза. Эти породы обнажаются в береговом обрыве правого склона р. Гашун (правый приток р. Улан); раньше они считались своеобразной разновидностью скифских глин. В обнажении, начиная от уреза воды и почти до самого верха склона, сплошной стеной выходят палевые известково-глинистые, вторично загипсованные породы. На выходе они разбиты системой тонких горизонтальных трещин, которые выявляют слабо выраженную параллельную слоистость (мощности слоев 0,5—0,01 м). Породы состоят из пелитоморфного глинистого материала, карбоната, алевритовых терригенных частиц и содержат аутигенные выделения барита, новообразования глауконита, скелетные остатки иглокожих, раковинки фораминифер; присутствуют стяжения пиролюзита. Генезис этих пород, по-видимому, можно связывать с лагунно-морскими фациями.

Возможно, что специальное изучение фораминифер из указанных нами отложений уточнит стратиграфическое положение последних и даст новый критерий для сопоставления ряда разрезов. В частности, встает вопрос об уточнении стратиграфических соотношений известково-глинистых пород обнажения р. Гашун с ергенинскими песками и типичными скифскими глинами (верхний плиоцен), развитыми в прилежащих районах.

Сам факт присутствия морских осадков в кровле армавирской свиты на Кубани и в других областях может внести коррективы в прежние представления о палеогеографии миоцен-плиоценового времени территории Предкавказья.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
9 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. П. Колесников, Тр. Всесоюзн. геол.-развед. объед., 1933, в. 206.
[2] Л. И. Алексеева, Тр. Геол. инст., 1959, в. 32.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

МИНЕРАЛОГИЯ

Б. В. ЧЕСНОКОВ

КРИВЫЕ СПЕКТРАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕН Я НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ, ОКРАШЕННЫХ ТИТАНОМ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 11 IV 1959)

Титан является наименее изученным хромофором из семейства железа. ведения об окраске веществ, вызванной титаном, встречаются редко и сьма скудны. Нами произведено определение спектрального поглощения которых минералов, окрашенных титаном: природного и синтетического танавгита, фиолетового рутила, синтетического синего рутила и синего атаза. Были получены также кривые спектрального поглощения раство- в и стекол, окрашенных трехвалентным титаном, с целью их сравнения кривыми поглощения вышеуказанных минералов *. Спектральное погло- ение веществ определялось на фотоэлектрическом спектрофотометре с мо- хроматором УМ-2, снабженном фотометрическими насадками нашей кон- рукции.

Опубликованные кривые спектрального поглощения некоторых веществ, рашенных трехвалентным титаном (борофосфатного титанового стекла , $Ti(PO_3)_3$ ([3]), силикатного титанового стекла ([4]), раствора $TiCl_3$ ([5])) имеют одную форму с довольно слабо выраженным максимумом поглощения в ласти около 50 мμ. Для установления типичных кривых поглощения трех- лентного титана мы провели определение спектрального поглощения рас- ора $TiCl_3$, серной кислоты и стекол буры, окрашенных трехвалентным ти- ном в розовато-фиолетовый цвет (рис. 1). Было установлено, что макси- м поглощения трехвалентного титана имеет асимметричную форму: длин- оволновая сторона его более пологая. Максимум находится в пределах 0—500 мμ.

А. И. Цветковым установлено, что природные и синтетические титанав- ты лиловых тонов окраски окрашены трехвалентным титаном ([6]). Нами олучены кривые поглощения природного и синтетического титанавгитов. стественный титанавгит изучался в шлифе нефелинового долерита с горы бау (Лаузиц, Германия) ([7]). Титанавгит имеет хорошо выраженный плео- роизм: N_g— розовато-фиолетовый с коричневым оттенком; N_m— коричне- то-желтоватый; N_p— розовато-фиолетовый с коричневатым оттенком. хема абсорбции: $N_g > N_p > N_m$. Синтетический авгит был приготовлен И. Цветковым путем плавления шихты состава (в мол. процентах): Mg, Si_2O_6 60%; $CaAl_2SiO_6$ 20%; $CaTi_2SiO_6$ 20%. Препарат титанавгита, олученный нами от А. И. Цветкова, состоял из мелких (около 0,2 мм) зерен иолетово-коричневатого цвета. Кривые поглощения его были определены иммерсионных жидкостях для тонкого слоя различно ориентированных елких зерен. Кривые поглощения природного и искусственного титан- гитов (рис. 2) сходны между собой и имеют асимметричный максимум области 500 мμ, характерный для трехвалентного титана. Природа зкого поглощения у изученных титанавгитов в области 400 мμ не ясна.

* Работы проводились в оптической и рентгеноструктурной лабораториях кафедры нералогии Свердловского горного института.

Рутил, имеющий в шлифе под микроскопом интенсивный фиолетовый цвет, был найден нами в рутиловых эклогитах Шубинского месторождения титана в Ново-Покровском районе Оренбургской обл. ([8]). Макроскопически зерна такого рутила непрозрачны и кажутся черными. Рути

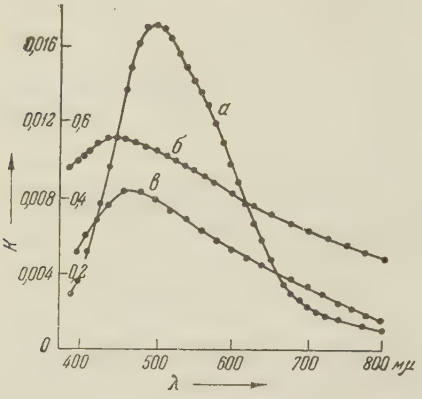


Рис. 1. *а* — раствор $TiCl_3$ (концентрация $TiCl_4$ равна 0,1 *N*); *б* — раствор трехвалентного титана в H_2SO_4; *в* — перл буры, окрашенный трехвалентным титаном

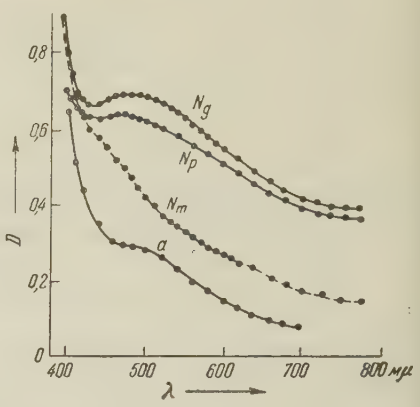


Рис. 2. N_g, N_p, N_m — естественный титанавгит; *а* — синтетический титанавгит

фиолетовой окраски в подавляющем большинстве случаев встречается в месторождении ниже уровня грунтовых вод. В поверхностных частях месторождения рутил имеет обычно характерную для него оранжево-красную окраску. Встречены все переходы от густой фиолетовой окраски к оранжево-красному рутилу. Иногда этот переход наблюдается в пределах одного зерна: у некоторых кристалликов рутила один конец окрашен в фиолетовый цвет, а другой в оранжевый или желтый. Такое изменение фиолетового рутила происходит около трещин в зернах минералов включающей породы. Фиолетовый рутил имеет довольно сильный плеохроизм: N_g — густой фиолетовый; N_p — серовато-фиолетовый. Кривая спектрального поглощения фиолетового рутила определялась в неполяризованном свете из-за слабого пропускания образца (густая окраска и обилие трещин спайности). Эта кривая (рис. 3) имеет форму, аналогичную формам вышеприведенных кривых поглощения веществ, окрашенных трехвалентным титаном. Известно, что при восстановлении TiO_2 до Ti_2O_3 окраска окислов меняется от бесцветной до фиолетовой через синие тона окислов промежуточного состава, близкого к Ti_3O_5 ([6, 9–11]). В данном случае рутил из руд Шубинского месторождения окрашен трехвалентным титаном. Этим самым подтверждается возможность существования титана в трехвалентной форме в минералах метаморфических пород. До настоящего времени существование трехвалентного титана было определенно установлено только в титанавгитах магматических пород ([6, 7]).

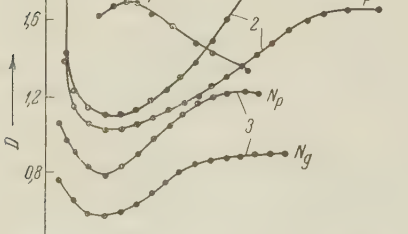


Рис. 3. *1* — фиолетовый рутил; *2* — синий синтетический рутил; *3* — синий анатаз

Установлено, что при определенных условиях чистые окислы титана приобретают синюю окраску. Она появляется при восстановлении TiO_2 тем или иным путем до окислов, близких по составу к Ti_3O_5 ([9–14]). Сини

тил образуется в окалине при окислении металлического титана [15]. няя окраска иногда появляется также в кристаллах $BaTiO_3$ при окра-вании их методом поля [16]. Поэтому изучение спектрального поглощения единений титана синей окраски представляет определенный интерес. зможны синие окраски и природных минералов, окрашенных титаном. ний рутил был нами получен при плавлении стержня, спрессованного TiO_2 марки «конденсаторная», в пламени вольтовой дуги. После осты-ния на стержне остается королек сине-черного цвета, состоящий из темно-него рутила. Рентгеноструктурным методом для синего рутила опреде-ны размеры элементарной ячейки: $a = 4{,}586$ Å; $c = 2{,}956$ Å (определе-е по методу порошка в камере диаметром 66 мм с NaCl в качестве этало-). Синтезированный нами синий рутил имеет слабый плеохроизм: N_g— сто-синий; N_p— серовато-синий. На кривых поглощения этого рутила ис. 3) имеется резкий подъем в области 400 мμ, глубокий минимум около 0—520 мμ и довольно крутой подъем в сторону длинных волн. Были лучены также кривые поглощения синего анатаза из Вишневых гор, где встречен в жилках альпийского типа в сиенитах вместе с брукитом, ру-ом, баритом, анкеритом, тюрингитом и другими минералами. Анатаз под кроскопом имеет заметный плеохроизм: N_p— синий; N_g— серовато-си-й. Кривые поглощения синего анатаза аналогичны таковым синего синте-ического рутила (рис. 3).

Природа синей окраски окислов титана в настоящее время не ясна. Воз-жно, что она вызвана одновременным присутствием трехвалентного и хвалентного титана. Тем не менее, вышеприведенные кривые поглоще-я синих соединений титана, так же как и кривые поглощения подобных ществ фиолетового цвета, могут помочь в определении природы окраски угих минералов.

В заключение автор пользуется возможностью выразить свою глубокую агодарность А. И. Цветкову, любезно предоставившему для исследования нтезированный им образец титанавгита.

Свердловский
горный институт

Поступило
10 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. В. Грум-Гржимайло, Л. К. Климовская, В. Н. Вишневский, Минер. сборн. Львовского геол. общ., № 5, стр. 209, 1952. [2] Б. Лонг, Физические свойства и варка стекла, М., 1938. [3] E. Colbe, Neues Jahrb. Mineral., 69, 183 (1935). [4] В. Варгин, ДАН, 103, № 1, 105 (1955). [5] Е. Г. Валяшко, С. В. Грум-Гржимайло, Тр. Инст. крист. АН СССР, в. 8, 111 (1953). [6] А. И. Цветков, Инст. геол. наук АН СССР, в. 138 (1951). [7] J. Holzner, Zs. f. Krist., 87, № 1—1 (1934). [8] Г. Н. Вертушков, Разведка недр, № 8 (1957). [9] C. W. Carens, Zs. f. Krist., 67, 260 (1928). [10] P. Erlich, Zs. Electrochem., 45, 362 39). [11] Э. М. Черномордик, Зав. лаб., № 9, 796 (1945). [12] Ф. Н. Сыротников, Тр. ВИМС, в. 68, 101 (1935). [13] А. Е. Малахов, Сов. металлург., 8, 12 (1935). [14] Э. В. Брицке, К. Х. Тагиров, И. В. Шманенков, в. АН СССР, отд. техн. наук, № 1, 13 (1941). [15] P. H. Morton, W. M. Baldn, Trans. Am. Soc. Metals, 44, 1004 (1952). [16] М. С. Косман, Э. В. Бурсиан, Н, 115, № 3, 483 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

МИНЕРАЛОГИЯ

Р. М. ЯШИНА

О НАХОДКЕ ЭВДИАЛИТА В ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОДАХ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ТУВЫ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 16 VI 1959)

На территории Советского Союза в течение долгих лет эвдиалит был из вестен только в пределах уникальной провинции щелочных пород Кольског полуострова, но за последнее десятилетие его обнаружили в ряде новы щелочных массивов, открытых на Таймырском полуострове, в Саянах, Куз нецком Алатау, Енисейском кряже, Средней Азии и др.

Летом 1953 г. эвдиалит впервые найден автором на Юго-Востоке Тувы в районе Коргередабинского щелочного массива ([5]), а позднее и в други интрузивных телах щелочных пород этого региона — Терехольском Арукутинском.

В настоящей статье публикуются результаты изучения эвдиалита и Коргередабинского щелочного массива *, расположенного в бассейне р. Ба лыктыг-хем, в пределах докембрийского складчатого сооружения — на горья Сангилен.

Господствующее положение в массиве принадлежит интрузии нефелино вых сиенитов (II фаза). Она сложена главным образом трахи тоидными гастингситовыми нефелиновыми сиенитами, с которым тесно ассоциируются в пространстве, а по-видимому, и во времени призма тически-зернистые арфведсонито-эгириновые фойяиты. Последние обра зуют узкую извилистую полосу, шириной от 20 до 250 м и протяженность более 1 км, в крайней юго-восточной части массива, в месте пересечения суб меридионального и северо-западного региональных разломов, где наблю дается целая свита жильных тел нефелино-полевошпатовых пегмат тов с эгирином, арфведсонитом и другими минералами, содержащими цир коний, ниобий, титан и редкие земли.

Фойяиты отличаются от трахитоидных нефелиновых сиенитов не тольк текстурно-структурными особенностями и минерально-химическим составо (табл. 1), но и характером редкометальной минерализации. Для них типо морфным минералом является эвдиалит, ассоциирующийся с астрофилл том и ринколитом, а для трахитоидных нефелиновых сиенитов — цирко встречающийся обычно в парагенезисе со сфеном и апатитом. Аналогична минеральная специализация наблюдается и в пегматитовых образования сопровождающих эти породы, причем пегматиты с цирконом, как правил расположены в пределах поля трахитоидных нефелиновых сиенитов и имею преимущественно гнездообразную или шлирообразную форму, размером о 10×30 см до $1{,}5 \times 4$ м. В то же время эвдиалитоносные пегматиты залегаю не только в фойяитах, но и во вмещающих их мраморах и гранитах, образу главным образом жильные тела, которые нередко достигают большой вел чины. Их мощность колеблется от долей до десятков метров, а протяже ность измеряется десятками и сотнями метров. Обычно жилы располагаютс целыми сериями, залегая очень круто (от 50 до 80°) и простираясь кулисооб разно по азимутам СВ 45—55°. Границы жил с вмещающими породами ре кие, но весьма неровные.

* Карта Коргередабинского массива опубликована автором в Известиях АН ССС сер. геол., № 5 (1957).

Наиболее крупная эвдиалитоносная пегматитовая жила, мощностью в раздуве до 150 м, прослеженная на расстояние 450 м, обладает отчетливым зональным строением. В каждой из зон эвдиалит имеет определенный характер выделений, соответствующий текстурно-структурным особенностям этих зон. Так, в лежачем боку жилы обособляется узкая полоса меланократового пегматита (рис. 1, зона *А*), сбогащенного эгирином, арфведсонитом и эвдиалитом. Темноцветные минералы образуют крупные призматические кристаллы, сечением от 0,5 × 4 до 2 × × 8—9 см, ориентированные почти перпендикулярно контакту. В промежутках между ними располагаются нефелин, микроклин-пертит и эвдиалит в виде мелких изометричных зерен (до 1 см) или угловатых кристаллозернистых агрегатов (до 1 — 2 см²), выполняющих мезостазис.

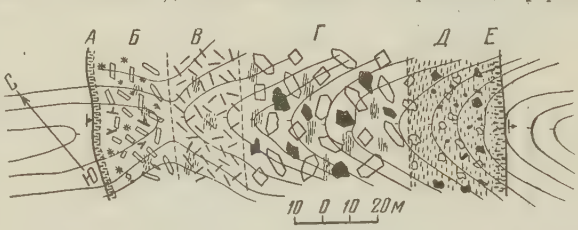


Рис. 1. Центральная часть зональной пегматитовой жилы Коргередабинского массива юго-восточной Тувы. *А* — приконтактная зона, обогащенная эгирином, арфведсонитом и эвдиалитом; *Б* — среднекристаллическая полевошпатовая зона с астрофиллитом, ринколитом и эвдиалитом; *В* — переработанный ксенолит фойяита; *Г* — центральная крупноблоковая зона со шлирами эвдиалита; *Д* — альбитит с реликтами микроклин-пертита, нефелина, эгирина и эвдиалита; *Е* — альбит-эгириновая порода пятнистой текстуры; элементы залегания контактов

Во внутренней части пегматита (рис. 1, зона *Г*), имеющей крупноблоковое строение и состоящей главным образом из идиоморфных кристаллов нефелина и полевого шпата, размером от 3 × 6—7 до 5—8 × 15—20 см, эвдиалит тесно ассоциируется с более поздними призматическизернистыми выделениями арфведсонита и эгирина, но иногда он дает гнездообразные или шлировидные, почти мономинеральные скопления, до 50—60 см².

В лежачем боку жилы, между ее меланократовой и крупноблоковой зонами прослеживается мощная полоса лейкократового существенно полевошпатового пегматита (рис. 1, зона *Б*), имеющая среднезернистое или пегматоидное сложение. В ней эвдиалит играет незначительную роль, а характерными цветными минералами становятся астрофиллит и ринколит. На отдельных участках этой зоны наблюдается заметная постмагматическая переработка пегматита, проявляющаяся в частичном замещении микроклина лейстовым альбитом, нефелина — натролитом, а арфведсонита — лепидомеланом. Несколько иная картина прослеживается в висячем боку пегматитовой жилы, где меланократовая и существенно полевошпатовая зоны (рис. 1, зоны *Д* и *Е*) подверглись интенсивной автометасоматической альбитизации. Здесь поздний лейстовый альбит почти нацело заместил микроклин-пертит и нефелин, а в значительной мере — эгирин, арфведсонит и эвдиалит. Вследствие этого цветные минералы приобрели форму причудливых пятен с расплывчатыми внешними контурами, размером от 1 × 3 мм до 1—1,5 см². Они на 40—50% сложены микропризмами вторичного альбита.

Здесь вместо эвдиалита нередко появляются вторичный катаплеит и поздний мелкозернистый циркон.

В фойяитах и пегматитах Коргередабы эвдиалит является первичным минералом. Однако он откристаллизовался одним из самых последних, выполняя промежутки между микроклин-пертитом, нефелином, эгирином и арфведсонитом, поэтому он редко сохраняет идиоморфные очертания. Чаще всего встречаются его причудливые угловатые зерна или кристаллозернистые агрегаты размером от 0,2—1 см² (в породах) до 20—25 см² (в пегматитах). Единичные кристаллы эвдиалита имеют гексагональный облик. Они близки по форме к типу I, установленному Е. Е. Костылевой ([2, 5]). В них довольно хорошо выражены базопинакоиды (001) при одинаковом развитии положительных и отрицательных ромбоэдров.

Таблица 1

Сравнительная таблица химических и минеральных составов нефелиновых сиенитов и фойяитов Коргередабы Хибин и Ловозера

Химический состав					Минеральный состав				
Окисел	трахитоидный нефелиновый сиенит	фойяиты			Минерал	трахитоидный нефелиновый сиенит	фойяиты		
	Коргередаба		Хибины	Ловозеро		Коргередаба		Хибины	
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4		№ 5	№ 6	№ 7	
						Главные породообразующие			
SiO_2	55,92	54,75	55,49	53,77	Микроклин-пертит	} 71,5	} 62,9	} 68,35	
TiO_2	0,58	0,28	0,85	1,33	Альбит				
ZrO_2	Не опр.	0,32	—	0,29	Нефелин	19,8	26,2	21,88	
Al_2O_3	23,61	21,10	21,64	20,51	Содалит				
Fe_2O_3	1,11	3,60	1,47	3,16	Эгирин				
FeO	3,19	1,75	2,10	0,49	Эгирин-диопсид		6,9	9,77	
MnO	0,05	0,17	0,13	0,19	Арфведсонит		3,6		
MgO	0,18	0,32	0,92	0,23	Гастингсит	4,3	—	—	
CaO	1,96	1,28	1,49	0,87	Лепидомелан	3,0	0,1		
SrO	—	—	—	0,18		Акцессорные			
BaO	—	—	0,15	0,07	Эвдиалит	Нет	+	+	
Na_2O	6,29	9,27	8,80	10,72	Катаплеит	Нет	+	+	
K_2O	6,60	4,56	6,45	5,83	Ловозерит	Нет	Нет	Нет	
H_2O	0,67	0,79	—	0,65	Циркон	+	Нет	Нет	
Nb_2O_5	—	0,019	—	0,15	Астрофиллит	Нет	+	+	
P_2O_5	0,33	0,12	—	0,26	Лампрофиллит	Нет	Нет	Нет	
TR_2O_3	—	Не обн.	—	0,15	Мурманит	Нет	Нет	Нет	
CO_2	0,20	0,11	—	0,01	Ринколит	Нет	+	+	
Cl	—	Не обн.	—	0,42	Лопарит	Нет	Нет	Нет	
S	—	0,04	—	0,12	Энигматит	Нет	—	+	
F	—	0,12	—	0,36	Сфен	+	—	+	
П. п. п.	—	0,49	0,71		Апатит	+	—	+	
					Ильменит	+	+	+	
Сумма. . .	100,36	99,79	—	100,00%	Пегматиты фойяитов (наиболее распространенные): для № 5 нефелино-полевошпатовые с цирконом, пирохлором, сфеном, апатитом и ильменитом; для № 6 нефелино-полевошпатовые с эгирином, арфведсонитом, эвдиалитом, астрофиллитом, ринколитом и др.; для № 7 нефелино-полевошпатовые с эгирином, арфведсонитом, эвдиалитом, астрофиллитом, сфеном и энигматитом				
$-OF_2$	—	0,05	—						
OS	—	0,02	—						
Сумма. . .	—	99,72	—						
Ат. кол. $Na_2O + K_2O$ / Ат. кол. Al_2O_3	0,7	1,0	1,0	1,1					
Аналитик	В. Харитонова	Е. Ломейко	Т. А. Капитонова	Средний состав					
Автор	Р. М. Яшина		Л. С. Бородин	Р. М. Яшина					

Свежий эвдиалит имеет коричневато-красную или буровато-розовую окраску и стеклянный блеск. Он обладает спайностью в нескольких направлениях — более ясной по призме и менее ясной по ромбоэдрам. Его удельный вес, определенный В. Амелиной, составляет 2,823. В шлифах эвдиалит бесцветен или слабо окрашен в желтоватые и розоватые тона. Иногда он обнаруживает зональное строение и слабый плеохроизм в розовато-белых тонах. Минерал оптически одноосен, положителен. Двойное лучепреломление не превышает 0,006. Показатели преломления по $N_e = 1{,}605 \pm 0{,}002$ а по $N_0 = 1{,}610 \pm 0{,}003$.

По химическому составу Коргередабинский эвдиалит (табл. 2, анализ № 1) существенно отличается от Ловозерского (анализ № 3) и очень близок к эвдиалиту Хибин (анализ № 2). Как и последний, он характеризуется незначительным преобладанием Na_2O над CaO и довольно высоким содержанием FeO и MnO при соотношении $SiO_2 : ZrO_2$, равном 8,4 (для Хибинского 7,4). По сравнению с ними в Ловозерском эвдиалите возрастает роль натрия и редких земель при заметном снижении содер

жания кальция, закисного железа и марганца. Величина $SiO_2 : ZrO_2$ уменьшается до 6.

Большое сходство химических составов эвдиалита из Коргередабинского и Хибинского массивов не является случайным. Оно, по-видимому, отражает одинаковый характер среды, в условиях которой происходила кристаллизация минерала. Действительно, эвдиалитоносные фойяиты и пегматиты Юго-Восточной Тувы по своему минерально-химическому составу ближе всего подходят к фойяитовому комплексу Хибин (см. табл. 1). Специфика их химизма заключается в умеренной недосыщенности кремнекислотой (SiO_2—54—55%) и повышенной щелочности ($Na_2O + K_2O > 13\%$) при заметном преобладании натрия над калием. Однако сумма щелочей почти равна величине глинозема, поэтому натрий фиксируется главным образом в нефелине (26,2%), и лишь его незначительная часть входит в состав цветных минералов: эгирин-авгита, арфведсонита, эвдиалита, астрофиллита и ринколита.

Иная картина наблюдается в Ловозерских фойяитах, которые настолько пересыщены щелочами ($Na_2O + K_2O > 16,5\%$) и обеднены кальцием и магнием, что в них, помимо нефелина и эгирина, появляется содалит и обширная ассоциация натрийсодержащих титано- и цирконосиликатов, фосфатов и фторидов (лопарит, мурманит, ломоносовит, ловозерит, ламprofиллит, апатит и виллиомит).

Таблица 2

Химические анализы эвдиалитов

Окисел	Из пегматоидного фойяита Коргередабы		Из фойяит-пегматита Хибин		Из фойяита Ловозера	
	анализ № 1		анализ № 2		анализ № 3	
	вес. %	атомн. колич. катионов	вес. %	атомн. колич. катионов	вес. %	атомн. колич. катионов
SiO_2	47,80	7958	48,24	8035	48,20	8032
TiO_2	0,45	0055	0,41	0050	0,40	0050
ZrO_2	11,60	0941	13,88	1090	16,37	1336
Nb_2O_5	1,08	0080	Не опр.		0,76	0056
TR_2O_3*	1,68*	0102	1,75	0104	3,28	0202
CeO_2	0,72	0041	—		Не опр.	
Al_2O_3	0,48	0084	—		0,50	0100
Fe_2O_3	—	—	—	—	} 3,42	0424
FeO	6,70	0955	6,08	0845		
MgO	сл.	—	0,88	0215	—	—
MnO	3,70	0521	2,01	0270	2,30	
CaO	10,90	1943	10,92	1942	7,06	1255
BaO	—	—	—	—	—	—
SrO	—	—	—	—	1,68	
Na_2O	12,62	4068	12,81	4122	14,58	4696
K_2O	0,60	0120	0,58	0120	0,67	0134
H_2O	1,20	1340	1,27	1390	Не опр.	—
Cl	1,10	0310	0,20	0060	Не опр.	
Сумма . . .	100,78		99,03		99,22	
$-Cl_2O$	0,25		0,4		—	
Сумма . . .	100,53		98,89		—	
Ана	Л. Б. Туми-лович		Н. И. Влода-вец [3]		Л. Б. Туми-лович	
Автор	Р. М. Яшина, 1957 г.		Н. И. Влода-вец [3] 1937 г.		Р. М. Яшина, 1954 г.	

* Рентгенохимический анализ редких земель, выполненный Л. А. Вороновой, дал следующие результаты: Ce ~ 1,0%, Ne ~ 0,3%, La ~ 0,5% и Y ~ 1,0%.

В заключение отметим, что находка эвдиалита в фойяитах и пегматитах Юго-Восточной Тувы сопровождалась открытием целого комплекса специфических минералов, характерных для Кольской щелочной провинции и особенно для Хибинского щелочного массива. К числу таковых относятся катаплеит, ловчоррит, астрофиллит, эниграмит, пирохлор, ниобийсодержащий сфен, редкоземельный апатит и др. Они свидетельствуют о том, что тувинская провинция щелочных пород весьма интересна в минералогическом отношении.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Академии наук СССР

Поступило 13 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Д. Борнеман-Старинкевич, Изоморфные замещения в некоторых фосфатах и титаносиликатах. 1945. [2] Л. С. Бородин, ДАН, 112, № 2 (1957). Л. С. Бородин. Тр. ИМГРЭ, в. 1, 1957. [4] Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. Сборн. под. ред. А. Е. Ферсмана, 1937. [5] Е. Е. Костылева, Тр. Мин. музея АН СССР, № 3 (1929). [6] Р. М. Яшина, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ГЕОХИМИЯ

П. П. ВОРОНКОВ

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ ВОДОЕМОВ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 27 V 1959)

Природные воды коры выветривания постоянно находятся в состоянии стекания соответственно рельефу местности, гидравлическим уклонам и возможности инфильтрации. При движении по поверхности и внутри почвенно-грунтовой толщи воды растворяют неорганические и органические вещества, вследствие чего происходит накопление растворенных химических соединений. Но наряду с накоплением осуществляется и частичное выпадение их из раствора. В результате указанного процесса и формируется химический состав природных вод.

Интенсивность и направленность гидрохимического процесса зависит от физико-географических условий, которыми и определяются общие черты хорошо выраженной зональности в отношении минерализации и химического состава поверхностных вод ([1], [2]).

Наряду с зональными факторами существенное значение имеют и факторы, определяющие характер сезонных изменений, т. е. гидрохимический режим поверхностных вод. Последний наиболее резко проявляется в условиях малых рек южных территорий, так как питающие их воды определенного происхождения (генетические категории поверхностных вод) формируют здесь химический состав в почвенно-грунтовой толще, различно по вертикали засоленной легко растворимыми солями — сульфатами и хлоридами. Кроме того, на малых водосборах не проявляется действия территориального различия фаз весеннего половодья, благодаря чему наблюдается резко выраженная смена в русловой сети вод различного происхождения и, следовательно, отсутствие существенно выраженной гидрохимической инерции ([3]).

В водоемах (озера, водохранилища, пруды) изменения в минерализации и химическом составе воды никогда не бывают столь хорошо заметны, как в водотоках. По этому признаку водоемы можно расположить в определенный ряд, в начале которого будут водоемы с хорошо выраженным (в результате большой прочности) водообменом, а в конце ряда — бессточные водоемы с очень замедленным водообменом.

Для малых водоемов весьма существенное значение имеют также такие факторы, как испарение воды с зеркала и образование ледяного покрова. Чем меньшей проточностью характеризуется водоем, тем больше эти факторы влияют на его гидрохимический режим.

Очевидно, что степень прочности водоемов (соотношение между объемом воды после весеннего наполнения и объемом годового стока) является наиболее существенным фактором, определяющим их основные гидрохимические черты, потому что ею определяется величина выноса из них растворенных солей, поступающих со всего водосбора.

Вынос растворенных солей из водоемов происходит, кроме того, путем инфильтрации растворов через всю затапливаемую площадь дна. Для непроточных водоемов этот вид удаления растворенных солей является единствен-

м фактором их выноса, если не принимать во внимание возможности вы-
дения солей после достижения предела насыщения ими, а также адсорб-
онных, биохимических и эоловых явлений.

Водоемам периодически проточным, и особенно непроточным, свойст-
но некоторое накопление растворенных солей, определяющееся в каждом
нкретном случае элементами водно-солевого баланса. Время наступления
едела накопления растворенных солей для непроточных водоемов зависит,
и прочих равных условиях, от интенсивности инфильтрации и определяет-
тем моментом, когда среднегодовое количество растворенных солей, уда-
емых из водоема вследствие инфильтрации, будет равно среднегодовому
личеству их, поступающему со всего водосбора. Естественно, что для
доемов, находящихся в одинаковых физико-географических условиях, но
зличающихся по фильтрационной способности дна, время наступления
зновесия между приходом и расходом растворенных солей будет различ-
м; соответственно разной будет и среднегодовая величина минерализации
ды, при которой наступит это равновесие.

Наглядным примером этого являются озера Аккуль и Киндыкуль в Се-
оном Казахстане. Несмотря на то, что они находятся на расстоянии всего
0 м одно от другого, вода их резко отличается как по минерализации
5 и 21,7 г/кг), так и по химическому составу (21,9 и 43,6% экв. Cl'). Меж-
тем по минерализации (490 мг/л) и химическому составу (17,7% экв. Cl')
унтовых вод (колодец, уровень воды которого 16 VIII 1956 г. на 5,3 м
евышал уровень оз. Аккуль) легко заметить, что повышение минерализа-
и и содержания хлоридов в озерных водах обусловлено в данном случае
парением с площади зеркала.

Влияние испарения особенно сильно сказывается на оз. Киндыкуль.
о озеро является своеобразным испарителем воды, стекающей сюда с об-
го для обоих озер водосбора (в период исследования уровень воды оз. Кин-
куль был на 2,08 м ниже уровня оз. Аккуль). Вследствие этого в оз. Кин-
куль происходит не только весьма существенное увеличение количества
створенных солей по сравнению с водой оз. Аккуль, но и хорошо заметное
копление ионов Cl' и $Na^{\cdot}$ и выпадение из раствора ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ в виде
рбонатных, а в отдельные годы и сульфатных солей ([4]).

Имея в виду значительно более низкий уровень воды оз. Киндыкуль по
авнению с уровнем оз. Аккуль, легко заметить здесь влияние различных
повий инфильтрации озерных котловин на минерализацию и химический
став накапливающихся в них вод.

Если фильтрационная способность дна водоема не обеспечивает достаточ-
го удаления растворенных солей, последние могут накапливаться в водое-
до предела, определяемого растворимостью при данных условиях. В слу-
е же значительной фильтрационной способности дна равновесие прихода
расхода растворенных солей может наступить еще до того, как он будет
щественно засолонен, что приведет к сравнительно малой среднегодовой
инерализации его воды.

Различием почвенно-геологических и гидрогеологических условий и
ответствующими им закономерностями формирования минерализации и
мического состава озерных вод и определяется все гидрохимическое раз-
юбразие озер, наблюдающееся, в частности, на территории Северного
азахстана и равнинного Алтая. Наряду с маломинерализованными гидро-
рбонатными водами, в катионном составе которых в одних случаях преобла-
ют ионы $Ca^{\cdot\cdot}$, а в других $Na^{\cdot}$, здесь распространены озерные воды с весьма
зличным содержанием растворенных солей, среди которых могут преобла-
ть как хлориды, так и сульфаты или карбонаты натрия ([5]).

Вследствие промывающего действия атмосферных вод засоленность
чво-грунтов водосборов в течение исторического времени не может оста-
ться постоянной. Поэтому для непроточного водоема может наступить
кой период, когда среднее количество выносимых из него в результате
фильтрации растворенных солей будет превышать количество солей,

поступающих со всего водосбора. В этом случае общий запас растворенны солей в водоеме будет постепенно уменьшаться. Наряду с уменьшение минерализации воды будет соответственно изменяться и ее химический со став. Это обусловлено тем, что из почвенно-грунтовой толщи водосборов вна чале удаляется относительно большое количество хорошо растворимы соединений — хлоридов и сульфатов натрия, а после их истощения главну роль в выносе начинают приобретать сульфатные и гидрокарбонатные ион при преобладании $Ca^{\cdot\cdot}$ в составе катионов. Этим обстоятельством и опре деляется различно выраженный по интенсивности исторический процес «следования» химического состава воды озер за химическим составом вод которые в свое время поступали в них с водосборов.

Таким образом, засоленность почво-грунтов водосборов хлоридам натрия и сульфатами кальция обусловливает и определенный процес смены химического состава воды водоемов: хлоридный характер, развива щийся сначала, сменяется сульфатным (при наличии в почвенно-грунтово толще водосборов гипсовых отложений), который затем уступает место гид рокарбонатному.

«Содовый» характер вод водоемов следует рассматривать соответственн закономерностям формирования его на водосборах ([6]) как промежуточны между хлоридным (с преобладанием $Na^{\cdot}$) начальным и гидрокарбонатны (с преобладанием $Ca^{\cdot\cdot}$) конечным.

Следовательно, и непроточные водоемы, обладающие выраженной в раз ной степени фильтрационной способностью дна, должны рассматриваться в историческом периоде как временные аккумуляторы растворенных солей находящиеся на пути следования последних из почво-грунтов водосборны площадей в мировой океан.

На основании изложенного выше становится очевидным, что химически состав воды рек отражает современное почвенно-геологическое состояни водосборов, тогда как гидрохимическое состояние водоемов является резуль татом всего исторического процесса развития как самих водоемов, так и и водосборов.

Для проточных водоемов в конечном счете решающее значение в отно шении минерализации воды, ее химического состава и гидрохимическог режима текущего периода имеет степень проточности, а для непроточных — интенсивность фильтрации воды площадью дна.

Особую группу представляют периодически пересыхающие водоемы Величина минерализации и своеобразие химического состава их воды опре деляются теми же факторами, которые управляют этими процессами у непро точных водоемов. При хорошо выраженных фильтрационных свойствах пло щади дна таких водоемов в них не происходит накопления растворенных со лей и приход — расход их за многолетний период уравновешивается. Лег корастворимые соли, периодически накапливающиеся в котловинах озе этого типа вследствие полного испарения воды, удаляются затем путем филь трации растворяющих их первых порций весенних или дождевых вод В результате фильтрации многие периодически пересыхающие озера, из чис ла исследованных нами на территории Северного Казахстана, имеют в об щем маломинерализованную воду, несмотря на некоторую засоленность почвенно-грунтовой толщи их водосборов. Среднегодовая минерализаци и химический состав воды в этих случаях были такими же, как у вод прито ка с водосбора.

Пересыхающим водоемам, которые отличаются недостаточной инфиль трационной способностью дна, свойственно в различной мере выраженно накопление растворенных солей вплоть до их садки. В этих случаях могу образоваться сильно засоленные водоемы — так называемые «соры», «хаки

Рассмотренные здесь различные группы водоемов отличаются также сво образием гидрохимического режима, т. е. ходом минерализации воды и химического состава в течение года. Проточные водоемы в этом отношени могут в той или иной мере повторять, в зависимости от степени проточност

жим питающих их водотоков, обладать большей или меньшей гидрохимической инерцией.

Гидрохимический режим непроточных водоемов, в отличие от проточных, может в значительно большей степени зависеть от испарения воды в летнее время и вымораживания ее в зимний период, чем от химического своеобразия проточных вод. Степень выраженности гидрохимического режима непроточных водоемов полностью определяется их гидрохимической инерцией, т. е. соотношением объемов воды водоема и притока в течение главнейших гидрологических периодов и степенью различия их минерализации и химического состава, а также соотношением объемов воды в водоеме и воды, испаряющейся из него в летний период и вымораживающейся в зимний. Последовательно, гидрохимический режим водоемов этого типа определяется, главным образом, степенью периодического разбавления и концентрирования находящегося в них раствора солей. В определенных случаях на режим могут оказывать существенное значение химические, физико-химические и биохимические процессы.

Государственный гидрологический институт
Ленинград

Поступило
27 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. А. Алекин, Тр. Гос. геол.-гидрологического инст., в. 25 (79), 36 (1950). [2] П. П. Воронков, Формирование химического состава поверхностных вод степной и лесостепной зон Европейской территории СССР, Л., 1955. [3] П. П. Воронков, Тр. Гос. геол.-гидрологического инст., в. 33 (87), 64 (1951). [4] П. П. Воронков, Тр. Лабор. озероведения АН СССР, 7, 140 (1958). [5] Сборн. Ресурсы поверхностных вод районов освоения целинных и залежных земель, 1 Л., 1958, стр. 288; 2, Л., 1959, стр. 254. [6] П. П. Воронков, ДАН, 94, № 2 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ОКЕАНОЛОГИЯ

Г. М. БЕЛЯЕВ, Я. А. БИРШТЕЙН,
член-корреспондент АН СССР В. Г. БОГОРОВ, Н. Г. ВИНОГРАДОВА,
М. Е. ВИНОГРАДОВ и член-корреспондент АН СССР Л. А. ЗЕНКЕВИЧ

О СХЕМЕ ВЕРТИКАЛЬНОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ ОКЕАНА

Проведенные в последние годы экспедициями на «Витязе», «Галатее», «Оби», «Альбатросе» и других судах исследования глубоководной фауны заставляют пересмотреть ранее предложенные схемы вертикальной зональности жизни в океане. Американским комитетом по морской экологии и палеоэкологии предложена единая схема вертикальных зон океана ([1,2]).

Биологические лаборатории Института океанологии АН СССР на ряде коллоквиумов детально обсуждали закономерности вертикального распределения океанической, преимущественно глубоководной, фауны. Была предложена схема (табл. 1, рис. 1), созданная с учетом аналогичных схем, предлагавшихся ранее ([28]).

Многие исследователи ([3,4] и др.) при разработке схем вертикальной зональности фауны, очевидно, главным образом из-за недостатка фактического материала, исходят из анализа изменчивости абиотических факторов (в основном свет, температура, давление). Однако при этом, во-первых, произвольно выбираются отдельные факторы, действительная значимость для вертикального распределения животных не подается учету, а во-вторых, следует учитывать, что вертикальное распределение живых организмов и их комплексов зависит и от многих других факторов, в частности биологических и исторических. Поэтому нам кажется более правильным строить схему на основании непосредственного анализа фаунистического материала, тем более, что имеющиеся в настоящее время многочисленные данные о вертикальном распределении океанической фауны вполне позволят идти таким путем. Кроме изменения с глубиной систематического состава фауны, следует принимать во внимание и смену ее биологических особенностей (морфологическое строение, цвет, пищевой режим и т. п.). Затем следует пытаться выяснить, с изменением каких внешних факторов может быть связана выявившаяся фаунистическая зональность. Качественный состав фауны с глубиной изменяется скачкообразно и закономерно, что дает возможность использовать его для установления границ между вертикальными подразделениями, а в общем более равномерные количественные изменения не дают такой возможности.

В основу схем зональности пелагической фауны положены в общем очень близкие между собой схемы, предложенные Далем ([5]), для Copepoda В. Г. Богоровым ([6]) для планктона арктических и бореальных морей, К. А. Бродским ([7]) для Copepoda северо-западной части Тихого океана и Я. А. Бирштейном, М. Е. Виноградовым и Ю. Г. Чиндоновой ([8]) для макропланктона северо-западной части Тихого океана, дополненные материалами, полученными на «Витязе» в центральных районах Тихого океана.

Фаунистический состав планктона не дает достаточных оснований разделять поверхностную зону (0—200 м) на две ([7, 9]) и выделять промежуточные между поверхностной и глубинной зонами слои, почти не имеющие собственной эндемичной фауны, в особую переходную зону, равную по рангу поверхностной и глубинной зонам ([2, 4, 6-9]). Что касается границы между верхней

Таблица 1

Схема вертикальной зональности фауны океана

Область	Планктон		Бентос	
	зона	подзона	зона	подзона
Мелководная (продуцирующая)	I. Поверхностная или эпипелагиаль—от 0 до 200 м		I. Супралитораль II. Литораль ±0 м III. Сублитораль от 0 до 200 м	
	Переходный горизонт — от 200 до 500—1000 м		Переходный горизонт — от 200 до 500—1000 м	
Глубинная (поглощающая)	II. Глубоководная — от 500—1000 м до 6000 м	1. Верхняя или батипелагиаль — от 500—1000 до 2000—3000 м	VI. Батиаль —от 500—1000 до 2500—3000 м	
			Переходный горизонт — от 2500 до 3500 м	
		2. Нижняя или абиссопелагиаль — от 2000—3000 м до 6000	V. Абиссаль — от 3000—3500 до 6000 м	1. Верхнеабиссальная — от 3000—3500 до 4500 м 2. Нижнеабиссальная — от 4500 до 6000 м
	III. Ультраабиссальная — глубже 6000 м		VI. Ультраабиссальная — глубже 6000 м	

нижней подзонами глубоководной зоны, которую одни ([4,8]) проводят на глубине 2000 м, а другие ([7], [10]) на глубине 3000 м, то, как мы уже указывали ее положение очень неопределенно, так как методика сбора материала дает возможности более или менее точно определять его, а, благодаря большой подвижности планктона, сама граница не резка. От схемы Хедпеса наша схема отличается наличием переходного горизонта между поверхностной и глубоководной зонами, объединением батипелагиали и абиссопелагиали как подзон в единую глубоководную зону и выделением в качестве самостоятельной зоны ультраабиссали.

В основу схемы зональности донной фауны для мелководной области положены результаты советских исследований в арктических и бореальных морях, сведенные Л. А. Зенкевичем ([11]), а для глубоководной области — данные, полученные на «Витязе» в северо-западной части Тихого океана, принадлежащие Л. А. Зенкевичем, Я. А. Бирштейном и Г. М. Беляевым ([12-14]), анализ вертикального распределения ряда групп глубоководных животных, проведенный Н. Г. Виноградовой по материалам всех иностранных экспедиций, работавших на глубинах более 2000 м ([15-17]).

Выделение в качестве самостоятельных зон супралиторали, литорали и сублиторали не вызывает возражений. Сложнее обстоит дело с фауной больших глубин. Большое число сублиторальных видов опускается по материковому склону до 500—1000 м. В некоторых районах край шельфа называется погруженным до 500—800 м (Антарктида). На эти глубины поднимается и настоящая глубоководная фауна, которая начинает явно преобладать с глубины 500—1000 м. Все это говорит от том, что в бентосе, как и в планктоне, целесообразно выделять особый переходной горизонт, который охватывает в разных районах океана глубины от 200 до 500—1000 м.

Неоднородный по вертикали состав глубоководной фауны позволи многим авторам выделить две зоны — батиаль и абиссаль. Рассмотрен вертикального распределения донной и пелагической фауны в Курил Камчатской впадине дало возможность выделить в качестве третьей сам стоятельной глубоководной зоны океана еще и ультраабиссальную зон ([8], [12], [18]). Последняя зона под названием «хадаль» позднее была выделе

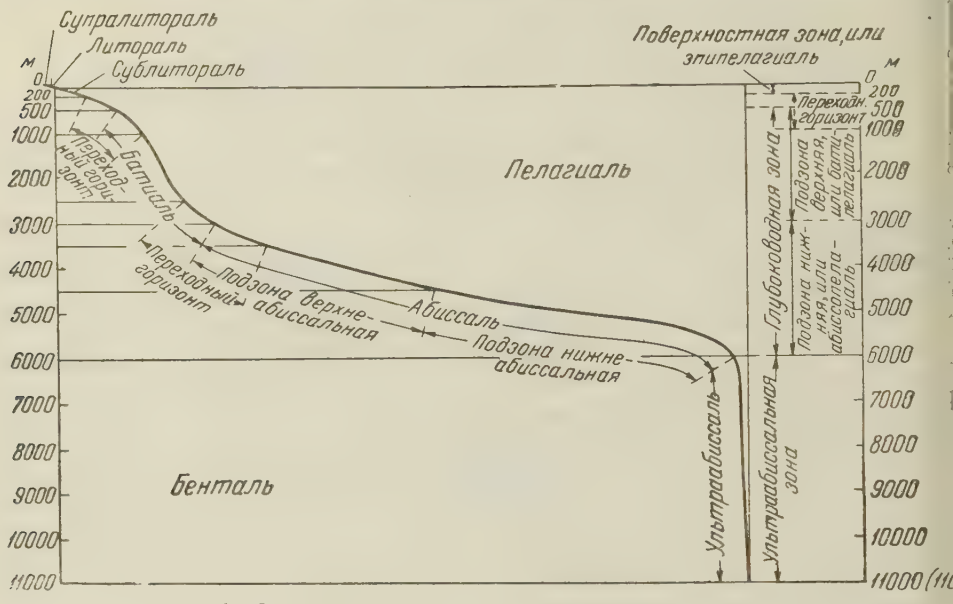


Рис. 1. Схема вертикальной зональности фауны океана

также и А. Ф. Брууном ([4]). Анализ вертикального распределения глубоковод ной донной макрофауны, проведенный Н. Г. Виноградсвой ([15-17]), подтверди правильность выделения этих зон, позволил уточнить их границы и выде лить в абиссальной зоне две четко различимые подзоны. Оказалось, чт у различных групп на глубинах 2500—3500, 4500 и 6000—7000 м как правил увеличивается общее количество видов, а главное происходит резкая смен фаунистического состава. Особенно резкая смен фауны происходит на глубин около 3000 м (у разных групп глубина наиболее резкой смены фауны колеб лется от 2500 до 3500 м). Глубже этой границы появляется большое количест во не только особых видов, но также и более крупных систематических еди ниц (роды, семейства), характерных для глубины более 3000 м. С другог стороны, здесь исчезает большое количество видов и целых групп батиаль ных животных. Это дает основание проводить границу между батиалью абиссалью именно на глубине 3000 м ([15,17]), что подтверждается анализо фауны фораминифер([14,19]) и вертикального распределения рыб рода Lycench lys ([20]). Глубины от 2500 до 3500 м следует считать переходными между ба тиалью и абиссалью. Четкие изменения видового состава фауны на глубин около 4500 м позволяют разделить абиссаль на верхнюю и нижнюю подзоны

Предварительный подсчет степени эндемизма фауны различиых зон пок зал, что в ультраабиссальной зоне на глубине более 6000 м обитает 75 эндемичных видов, а в абиссальной зоне от 3000 до 6000 м 58% видов энд мичны, что подтверждает правильность выделения ультраабиссали, аби сали и батиали в ранг самостоятельных зон. От схемы Хедпеса ([2]) предл гаемая нами схема вертикальной зональности донной фауны отличаетс а) наличием переходных горизонтов между сублиторалью и батиалью батиалью и абиссалью, б) верхней границей батиальной зоны на глубин 500—1000 м, а не 2000 м и в) разделением абиссальной зоны на две подзоны

Предложенная схема пригодна для всего мирового океана за исключением арктических и отчасти антарктических областей.

В высоких широтах Арктики и Антарктики, а также в краевых морях, заливах и проливах происходит смещение границ вертикальных зон ([11]). А. Зенкевич ([11]), К. М. Дерюгин ([21]), Гислен ([22]) и другие авторы приводят ряд примеров вертикального смещения целых фаунистических комплексов отдельных форм при переходе от южных широт к северным и от открытого моря в глубь заливов. В разных случаях смещение границ зон может идти в разных направлениях, причем в первую очередь изменяются положение и протяженность переходных горизонтов, и схема вертикальной зональности при этом может существенно изменяться. Так, в полярных морях фауна сублиторали и литорали может совершенно отсутствовать, а переходный горизонт занимать гораздо больший диапазон глубин (профундаль Гислена). Для глубоководной фауны это явление изучено меньше. Здесь происходит смещение вверх границы абиссальной зоны в полярных областях, при переходе от открытых частей океана к краевым морям и в районах, где наблюдается подъем глубинных вод по крутому береговому свалу ([11,15,23]). Особенно значительный подъем глубоководной фауны отмечен в арктических и антарктических морях и в морях и проливах Малайского архипелага ([24,25]).

Сравнение схем вертикальной зональности планктона и бентоса показывает их очень большое сходство. Большая вертикальная подвижность планктона, его вертикальные миграции, которые у многих глубоководных животных имеют амплитуду в 2—4 тысячи метров, наличие большой группы интерзональных животных, закономерно обитающих то в поверхностных, то в глубинных слоях ([26]), уменьшают четкость границ между отдельными зонами настолько, что некоторые исследователи приходят даже к выводу, что кроме поверхностной и глубинной зон в пелагиали нельзя выделить четких вертикальных градаций ([27]). Наиболее четкой границей как для планктона, так и для бентоса является граница между поверхностной и глубинной областями, принципиально отличающимися друг от друга отсутствием в поверхностной зоне света и растений. Батиаль и абиссаль, выступающие для донной фауны как самостоятельные зоны, в пелагиали могут быть выделены только как подзоны единой глубоководной зоны.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
29 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. S. Ladd, Rep. Comitee Treatise Marine Ecology and Palaeoecology, № 11, Washington, 1951. [2] J. W. Hedgpeth, Treatise on Marine ecology, 1, Ecology, Washington, 1957. [3] S. Ekman, Zoogeography of the sea, London, 1953. [4] A. F. Bruun, Nature, 177, № 4520 (1956). [5] F. Dahl, Verch. d. d. Zool. Ges., 10 (1894). [6] Г. Богоров, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 2 (1948). [7] К. А. Бродский, Фауна веслоногих рачков и зоогеографическое районирование северной части Тихого океана. Диссертация, М., 1952. [8] Я. А. Бирштейн, М. Е. Виноградов, Г. Чиндонова, ДАН, 95, № 2 (1954). [9] К. А. Бродский, Фауна веслоногих рачков и зоогеографическое районирование северной части Тихого океана и сопредельных вод, М.—Л., 1957. [10] В. Решетняк, Тр. Зоол. инст. АН СССР, 21 (1955). [11] Л. А. Зенкевич, Фауна и биологическая продуктивность моря, 1, 2, М., 1948, 1951. [12] Л. А. Зенкевич, Я. А. Бирштейн, Г. М. Беляев, Природа, № 2 (1954). [13] Л. А. Зенкевич, Я. А. Бирштейн, Г. М. Беляев, Тр. Инст. океанологии АН СССР, 12, 1955. [14] Х. М. Саидова, Природа, № 10 (1958). [15] Н. Г. Виноградова, Географическое распространение глубоководной донной фауны океана, Диссертация, М., 1955. [16] Н. Г. Виноградова, ДАН, 110, № 4 (1956). [17] Н. Г. Виноградова, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 27 (1958). [18] L. A. Zenkevitch, XIV Intern. Zool. Congr., Copenhagen, 1953. [19] З. Г. Щедрина, Тр. Зоол. инст. АН СССР, 27 (1958). [20] А. П. Андриашев, В сборн. Вопр. ихтиол., в. 11 (1958). [21] К. М. Дерюгин, Фауна Белого моря и условия ее существования, 1928. [22] Т. К. Gislen, Svenksa Vetenskapsakad, № 4 (1930). [23] Е. Ф. Гурьянова, Природа, № 11 (1935). [24] А. М. Дьяконов, Тр. Ленинградск. об-ва естествоисп., 70, в. 4 (1950). [25] Н. Г. Виноградова, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 13 (1955). [26] М. Е. Виноградов, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 30 (1959). [27] M. Rose, Ann. nutr. et aliment., 8, № 5 (1954). [28] Н. Г. Виноградова, Я. А. Бирштейн, М. Е. Виноградова, Сборн. Усп. науки (достижения океанологии), 1959.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ОКЕАНОЛОГИЯ

В. М. КОЛТУН

ДОННАЯ ФАУНА АБИССАЛЬНЫХ ГЛУБИН ЦЕНТРАЛЬНОГО ПОЛЯРНОГО БАССЕЙНА

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 13 VII 1959)

Первые глубоководные траления в Центральной Арктике были проведены во время плавания и дрейфа ледокольного парохода «Садко» в 1935 в 1937—1938 гг. в районах к северу от Новосибирских островов и к северо-западу от Северной Земли. Пробы бентоса, добытые в результате этих работ на 9 станциях с глубин 1180—3800 м, были использованы Г. П. Горбуновым [3], Е. Ф. Гурьяновой и др. для подробного анализа состава и генезиса донной фауны больших глубин Центральной Арктики и до последнего времени служили единственным источником наших знаний о жизни на абиссали рассматриваемого района. В настоящее время, благодаря работам дрейфующих станций «Северный полюс» 1950—1955 гг. (СП-2, СП-3 и СП-4) и экспедиций на ледорезе «Ф. Литке» 1948 и 1955 гг., мы располагаем уже 39 глубоководными бентоническими пробами из Центральной Арктики (рис. 1). 14 проб взяты с глубины 1100—1500 м, 8 проб — с 1500—2000 м, 8 проб — с 2000—3000 м и 9 проб — с 3000—4000 м. Списки донных животных, собранных во время дрейфа станций СП-2, СП-3 и СП-4, опубликованы [1,4], материалы экспедиций на ледорезе «Ф. Литке» хотя и обработаны, но до сих пор еще не увидели света *. Накопившиеся фактические данные позволили продолжить изучение фауны, обитающей на абиссальных глубинах Центрального Полярного бассейна. В этом отношении важное значение имеет статья Е. Ф. Гурьяновой [4], в которой автор, рассматривая списки донных животных станций СП-3 и СП-4, выдвигает некоторые новые проблемы зоогеографии Арктики, возникшие после открытия хр. Ломоносова.

В настоящей заметке мы ограничимся подведением итогов, касающихся состава абиссальной фауны, выделим наиболее показательные формы, а также попытаемся установить верхнюю границу абиссали Центрального Полярного бассейна.

Как это уже отмечено Г. П. Горбуновым [3], донная фауна рассматриваемой абиссали по своему составу разнородна и может быть разделена на три группы. К первой группе относятся так называемые абиссальные формы (некоторые из них иногда могут встречаться в зоне, переходной между батиалью и абиссалью, или даже в участках нижней батиали).

Astrorhiza crassatina Brady
*Rhabdammina scabra Höglund
Reophax guttifer Brady
*Pyrgo arctica (Gcës)
Pyrgo laevis Defrance
Cornuspiroides profundum Stschedrina
*Lagena groenlandica Stschedrina
*Lagena laevis (Montagu) var. nebulosa Cushman
Eponides tenerus (Brady)
*Eponides tumidulus (Brady)
Cibicides wuellerstorfi (Schwager)
*Thenea muricata abyssorum Koltun
Cladorhiza arctica Burton
*Cladorhiza gelida Lundbeck
*Macellicephala affinis Fauvel
*Macellicephala polaris Uschakov
Myricchele danielsseni Hansen
Potamethus malmgreni (Hansen)
Hyalopomatus claparedi Marenzeller
Scalpellum striolatum G. Sars

* Биологические материалы Высокоширотной арктической экспедиции на ледоре «Ф. Литке» в 1955 г. обработаны коллективом специалистов Зоологического институ АН СССР и готовятся в настоящее время к печати.

Dyastylis polaris G. Sars
Llyarachna derjugini Gurjanova
Mesidothea megalura f. polaris Gurjanova
*Phippsiella minima Stephensen
Halirages gorbunovi Gurianova
Melita pallida G. Sars
Dulichia cyclops Gurjanova
Hymenodora glacialis (Buchholz)
Bythocaris leucopis biruli Kobjakova, ssp. n.
Bythocaris curvirostris Kobjakova
Ascorhynchus abyssi G. Sars, ssp. n.
Sipho danielsseni Friele
Neilonella kalthoffi (Hägg)
Arca frielei (Jeffreys)
Propeamussium frigidum (Jensen)
Ilycrinus carpenteri (Danielssen et Koren)
Ophiopyren striatum Mortensen
Kolga hyalina Danielssen et Koren
Polybrachia gorbunovi Ivanov

Приведенный список настоящих абиссалов больших глубин Центральной рктики несколько отличается от подобного же списка, составленного П. Горбуновым (3). Часть видов, относимых прежде к абиссальным, в настоящей статье перенесена в группу батиальных, поскольку они гораздо арактернее для нижней батиали, чем для типичной абиссали; 10 форм тмеченных звездочкой) приводятся в списке абиссальных животных впервые. Следующая группа донных животных, батиальных по своему характеру, вляется также важной составной частью фауны абиссали Центральной рктики.

Saccorhiza ramosa abyssalica Stschedrina
Crithionina abyssorum Kiaer
Crithionina pisum Goës var. hispida Flint
Arenosphaera perforata Stschedrina
Haplophragmoides subglobosum arcticum Stschedrina
Miliolina arctica (Cushman)
Miliolina sadko Bogdanowicz
Cribrolinoides tricarinata (d'Orbigny)
Pyrgo elongata (d'Orbigny)
Pyrgo rotalaria Loeblich et Tappan
Pyrgoella sphaera (d'Orbigny)
Cassidulina laevigata d'Orbigny
Globigerina pachyderma (Ehrenberg)
Cibicides refulgens Montfort
Radiella sol Schmidt
Umbellula encrinus (Linné)
Macellicephala longipalpa Uschakov
Macellicephala mirabilis McIntosch
Melinnexis arctica Annenkova
Amagopsis kligei Pergament et Chlebovitsch, g. et sp. n.
Notoplites normani Nordgaard
Tessarodoma gracilis M. Sars
Eurycope hanseni Ohlin
Gnathia stygia G. Sars
Eurythenes gryllus Mandt.
Halice abyssi Boeck
Paroediceros macrocheir (G. Sars)
Halirages quadridentatus G. Sars
Eusirus holmi Hansen
Rhachotropis lomonosovi Gurjanova
Amathillopsis spinigera Heller
Neoela monstrosa (Boeck)
Mohnia mohni (Friele)
Poliometra prolixa (Sladen)
Bathybiaster vexillifer W. Thomson
Pourtalesia jeffreysi W. Thomson
Elpidia glacialis Theel

В отличие от настоящих абиссалов, перечисленные формы встречаются а абиссальных глубинах в значительно меньшем количестве, чем в усло-иях батиали, при этом нередко их проникновение на абиссаль ограничи-ается ее верхними горизонтами (Poliometra prolixa, Umbellula encrinus).

Представители третьей группы, являющиеся формами материковой от-ели, в силу своей значительной эврибионтности, хотя и встречаются на биссальных глубинах, однако не играют такой важной роли в составе онной фауны абиссали как представители первых двух групп.

Rhabdammina abyssorum abyssorum Carpenter
Marsipella cylindrica Brady
Hyperammina laevigata Brady
Psammatodendron arborescens Norman
Reophax nodulosus Brady
Reophax scorpiurus Montfort
Hormosina arctica Stschedrina, sp. n.
Miliolina circularis (Borneman)
Gornuspira involvens Reuss
Dentalina frobisherensis Loeblich et Tappan
Dentalina pauperata d'Orbigny
Elphidium orbiculare (Brady)
Elphidium goësi Stschedrina
Virgulina concava Höglund
Cassidulina norcrossi Cushman
Cibicides lobatulus (Walker et Jacob)
Sycetta ascanoides Breitfuss
Tentorium semisuberites Schmidt
Hydractinia allmani Bonnevie
Lafoëa fruticosa (M. Sars)
Portlandia intermedia M. Sars
Arca glacialis Gray
Arca pectunculoides Scacchi
Musculus nigra (Gray)
Propeamussium groenlandicum (Sowerby)
Propeamussium imbriferum (Loven)
Astarte borealis (Chemnitz)
Astarte crenata (Gray)
Astarte montagui (Dillwyn)

Serripes groenlandicus (Chemnitz)
Macoma calcarea (Chemnitz)
Ophiopleura borealis Danielssen et Koren
Antinoella badia (Theél)
Antinoella sarsi (Kinberg)
Nephthys malmgreni Theél
Onuphis conchylega M. Sars
Lumbriconereis algida Wirén
Ophryotrocha puerilis Claparéde et Mecznikow
Ammotrypane cylindricaudatus Hansen
Owenia fusiformis Delle Chiaje
Miriochele heeri Malmgren
Amphicteis gunneri (M. Sars)
Apomatus globifer Theél
Polycirrus albicans (Malmgren)
Spirorbis granulatus (Linné)
Escharella dijmphnae (Kluge)
Ilyarachna hirticeps G. Sars
Anonyx nugax (Phipps)
Astyra abyssi Boeck
Apherusá glacialis (Hansen)
Caprella horrida G. Sars
Polynices pallidus (Broderip et Sowerby)
Natica clausa Broderip et Sowerby
Siphonodentalium lobatum Sowerby
Portlandia arctica (Gray)
Saxicava arctica (Linné)
Gyrtodaria kurriana Dunker
Mya truncata Linné
Lyonsia arenosa (Möller)
Pandora glacialis Leack
Cuspidaria arctica M. Sars
Pontaster tenuispinus (Düben et Koren)
Ophioscolex glacialis (Müller et Troschel)
Ophiacantha bidentata Retzius
Ophiocten sericeum (Forbes)

Для рассматриваемой абиссали чрезвычайно показательными видами являются Kolga hyalina, Propeamussium frigidum, Thenea muricata abyssorum, Pothametus malmgreni, Sipho danielsseni, Ascorhynchus abyssi (нахож-

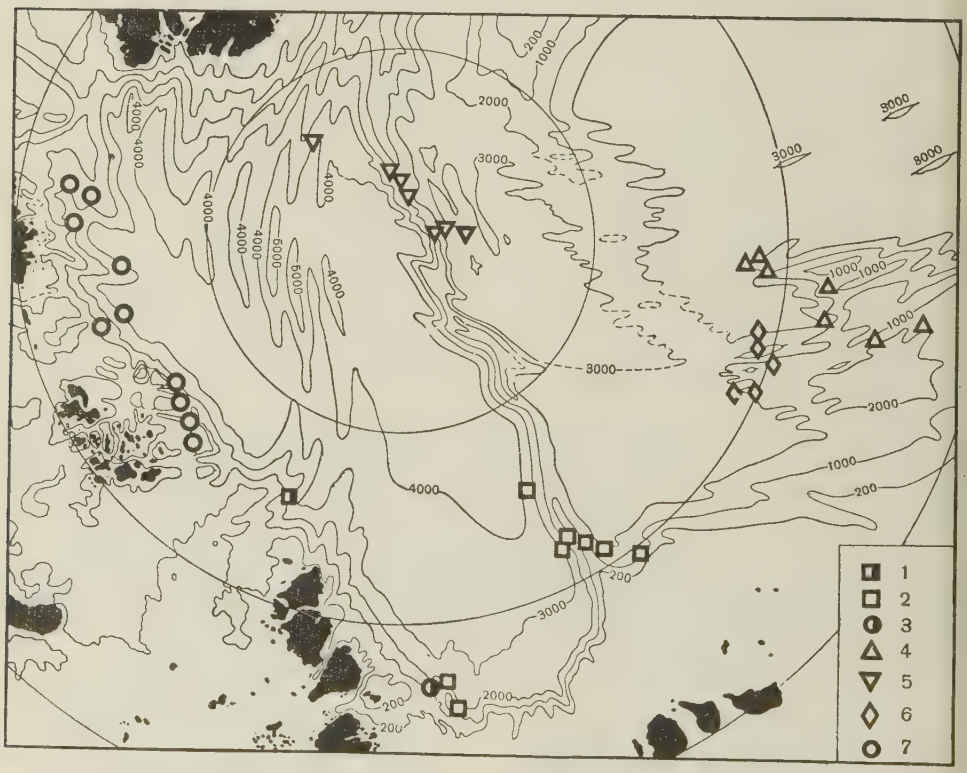


Рис. 1. Станции экспедиций, проводивших глубоководные траления в Центральной Арктике: *1* — «Садко», 1935 г., *2* — «Садко», 1937—1938 гг., *3* — «Ф. Литке», 1948 г., *4* — дрейфующая станция СП-2 (1950—1951 гг.), *5* — дрейфующая станция СП-3 (1954—1955 гг.), *6* — дрейфующая станция СП-4 (1954—1955 гг.), *7* — «Ф. Литке», 1955 г.

дение последнего вида в Центральной Арктике отмечено только для приатлантической впадины). Кроме этих настоящих абиссальных видов, которые обычно содержатся в пробах в значительном количестве и образуют основу глубоководной донной фауны, здесь среди батиальных форм, чаще всего

людаются Radiella sol, Melinnexis arctica, Mohnia mohni, Elpidia glacia Pourthalesia jeffreysi, Halirages quadridentatus и ряд других; из эври ых видов довольно характерны Tentorium semisuberites, Pontaste ispinus, Siphonodentalium lobatum, Antinoella badia и др.

Анализируя материал глубоководных станций, расположенных к северу Новосибирских островов, Г. П. Горбунов приходит к выводу, что грани между абиссалью и батиалью следует провести в этом районе прибли льно по изобате 1000 м. Такое заключение в какой-то мере справедливо нижней границы батиали, верхняя же граница настоящей абиссали положена гораздо ниже, чем это полагал Г. П. Горбунов. Вертикальное пространение настоящих абиссальных форм, частота и массовость их ождения в глубоководных пробах свидетельствуют о том, что верхняя ница абиссали Центральной Арктики, по крайней мере в участках, тесно анных с материковым склоном, проходит в пределах изобат 1500—) м. Между настоящей абиссалью и батиалью располагается довольно ирная переходная абиссально-батиальная зона; верхнюю ее границу, рая также является и нижней границей батиали, можно установить глубине 1100—1300 м. В участках Центральной Арктики, удаленных материкового склона (как, например, на хр. Ломоносова), настоящая ссальная фауна выходит на глубину 1200 см и менее. Такое поднятие ссальной фауны связано со значительным подъемом глубинных океани их вод.

Сравнивая списки видов животных, обнаруженных на глубоководных циях в приатлантической и в притихоокеанской впадинах *, приходим воду о значительном сходстве обеих абиссальных фаун. Так, из 28 на щих абиссальных форм (кроме фораминифер), зарегистрированных для гральной Арктики, 19 являются общими для обеих впадин, и 7 видов — orhiza arctica, Melita pallida, Dulichia cyclops, Ilyarachana derjugini, dothea megalura f. polaris, Polybrachia gorbunovi и Ascorhynchus abys айдены только в приатлантической впадине и 2 вида — Bythocaris irostris и Macellicephala polaris только в притихоокеанской. Вполне можно, что некоторые из вышеупомянутых 9 видов при изучении допол льного материала окажутся общими для обеих впадин, однако в отно ии Cladorhiza arctica и Ascorhynchus abyssi у нас уже сейчас складывает представление как о формах, которые, обитая в приатлантической впа , не проникают в тихоокеанскую. Так как эти животные обитают на инах свыше 2000 м, то, основываясь на наших данных, можно сделать положение, что максимальные глубины на всем протяжении хр. Ломоно не должны превышать 2000 м. Таким образом, анализ имеющегося у нас риала подтверждает сложившееся мнение ([2],[4]) о существовании неко го различия между абиссальными фаунами двух впадин Центральной тики.

Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
27 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

К. А. Бродский, М. М. Никитин, Мат. набл. научно-исслед. дрейф. стан 1950/51 г., 1, 1955. [2] К. А. Бродский, Природа, № 5 (1956). [3] Г. П. Гор ов, Тр. дрейф. экспед. Гл. упр. сев. мор. пути на л/п «Седов» 1937—1940 гг., 3, 1946. Ф. Гурьянова, Мат. набл. научно-исслед. дрейф. станций 1954/55 г., 1, 1957.

* Впадины, расположенные по обе стороны от хр. Ломоносова; притихоокеанская на разделяется на две котловины подводным хребтом, простирающимся от о. Вран к о. Элсмир.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ОКЕАНОЛОГИ

Г. Б. УДИНЦЕВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГЛУБИНАХ ОКЕАНИЧЕСКИХ ЖЕЛОБОВ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 14 VII 1959)

Глубоководными океаническими желобами принято называть длинны и узкие депрессии на дне океана, обладающие глубинами, значительно бол шими, чем средние глубины океанического ложа. Склоны желобов круты сложно расчленены. Как правило, желоба располагаются у подножья го ных хребтов переходной зоны, так называемых островных дуг, или краев горных хребтов материковой суши. В русской океанографической литерат ре для обозначения этих форм рельефа длительное время использовал термин глубоководная океаническая впадина. Однако по мере того, к выяснились характерные для них вытянутые очертания, малая ширина значительная крутизна склонов, термин желоб стал представляться бол удачным, характеризующим морфологию этих форм более точно.

Согласно рекомендациям Международного комитета по терминолог для форм глубоководного рельефа по отношению к глубоководным океан ческим желобам используются английский термин trench, французский те мин sillin sous-marin и определение, согласно которому желобами назы ются длинные узкие депрессии на дне океана, обладающие круты склонами ([16],[10]). Результаты новейших исследований рельефа дна океана пр водят к выводу, что для желобов характерны не столько какие-то определе ные глубины, сколько углубление по отношению к прилегающим к ним пр странствам океанического ложа. Вместе с тем для желобов чрезвычай характерны связи с остальными формами рельефа, объединяющимися, существу, в определенный морфологический комплекс, а также связи с ким геологическими явлениями, как современный или недавний вулкани и высокая сейсмическая активность.

Глубоководные желоба в силу своей углубленности по отношению к ок ническому ложу являются областями максимальных глубин океана. К на более глубоким из них приурочены наибольшие известные глубины Миро го океана. Интерес к глубинам желобов, характеризующим пределы ко бания гипсометрического уровня земной поверхности, так же как к высот высочайших горных вершин мира, проявляется уже давно. Между т исследования глубин желобов сопряжены со значительными трудностям Применявшиеся в практике океанографии конца прошлого — начала шего века тросовые измерения не могли дать надежных результатов. О были весьма трудоемкими и поэтому не могли выполняться с требуемой час той. Трудность учета изгибов троса на больших глубинах вела к появлен неподдающихся учету погрешностей измерения. Методика исследования ж лобов существенно продвинулась с введением в практику океанограф в 20-х годах нашего столетия эхолотов. Однако и эхолоты до недавн времени не были достаточно совершенными, чтобы позволить надежно исс довать глубины желобов.

За последние годы появились новые конструкции мощных и точных э лотов, с помощью которых многие океанографические экспедиции смог провести новые исследования желобов, известных уже ранее, и откры новые, еще неизвестные желоба. Все это позволяет пересмотреть и уточн перечень глубин океанических желобов. В предшествующие годы, по м накопления новых данных, такие уточнения уже производились ([17],[18]).

Работа по учету и анализу новейших данных о максимальных глуби океанических желобов была проведена в последние годы в Институте ок

№№ п.п.	Название желоба	Глубины, м				Координаты	Корабль и год измерения	Метод измерения	Источник
		отсчет, м	поправка	принят. глуб.	возм. неточн.				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Марианский	10 600	+434	11 034	±50	11°20,9′ с. ш. 142°11,5′ в. д.	«Витязь» (СССР), 1957 г.	Эхолот, автоматическая запись	(2)
2	Тонга	10 535	+328	10 863	±50	11°19′ с. ш. 142°15′ в. д.	«Челенджер» (Англия) 1951 г.	Эхолот, автоматическая запись	(19) и Ritchie, 1959 г. Личное сообщение
		10 470	+412	10 882	±50	23°15,3′ ю. ш.* 174°44,7′ з. д.	«Витязь» (СССР), 1957 г.	Эхолот, автоматическая запись	
		—	—	10 633	±35	23°15,5′ ю. ш. 174°46,5′ з. д.	«Горизонт» (США) 1952 г.	—	(8)
3	Курило-Камчатский	10 190	+352	10 542	±100	44°15,2′ с. ш. 150°34,2′ в. д.	«Витязь» (СССР), 1954 г.	Эхолот, на слух	
4	Филиппинский	9 945	+319	10 265	±50	10°23,8′ с. ш. 126°40,5′ в. д.	«Галатея» (Дания), 1952 г.	Эхолот, автоматическая запись	(17)
5	Кермадек	9 720	+327	10 047	±50	31°52,8′ ю. ш. 177°20,6′ з. д.	«Витязь» (СССР), 1958 г.	Эхолот, автоматическая запись	
6	Идзу-Бонинский	9 500	+310	9 810	±50	29°05,9′ с. ш. 142°53,5′ в. д.	«Витязь» (СССР), 1955 г.	Эхолот, автоматическая запись	
7	Бугенвильский	—	—	9 140	±100	6°34,5′ ю. ш. 153°55,8′ в. д.	«Планет» (Германия), 1910 г.	Трос	(20)
8	Японский	8 320	+207	8 527	±50	8°33,2′ с. ш. 138°02,5′ в. д.	«Витязь» (СССР), 1958 г.	Эхолот, автоматическая запись	В. Ф. Канаев
9	Порто-Рико	—	—	8 412	—	36°08′ с. ш. 142°43′ в. д.	—	—	(5)
10	Ново-Британский	7 970	+415	8 385	±30	19°38′ с. ш. 66°00′—68°30′ з. д.	«Вема» (США), 1955—1956 гг.	Эхолот, автоматическая запись	(7) и Ewing, 1958 г. личное сообщение
11		8 120	+200	8 320	±50	5°51,5′ ю. ш. 152°20,5′ в. д.	«Витязь» (СССР), 1957 г.	Эхолот, автоматическая запись	

* Опубликованные ранее (2) координаты этой глубины были определены с ошибкой.

(Продолжение табл. 1)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
12	Южно-Сандвичев	8 118	+146	8 264	±100	55°07,3′ ю. ш. 26°46,5′ з. д.	«Метеор» (Германия), 1926 г.	Эхолот, на слух	(12)
13	Палау	—	—	8 138	±100	7°40,7′ с. ш. 135°04,6′ в. д.	«Стефан» (Германия), 1905 г.	Трос	(15)
14	Перуанско-Чилийский (Атакамский)	7 708	+356	8 064	±10	23°18′ ю. ш. 71°40′ з. д.	«Бейрд» (США), 1957 г.	Эхолот, автоматическая запись	(9)
15	Алеутский	7 679	+143*	7 822	—	51°13′ с. ш. 174°48′ в. д.	«Челан» (США), 1936 г.	Эхолот, на слух	(17)
16	Романш	7 588	+140	7 728	±15	0°13′ ю. ш. 18°26,0′ з. д.	«Альбатрос» (Швеция), 1948 г.	Эхолот, автоматическая запись	(11)
17	Ново-Гебридский	—	—	7 570	—	20°36,5′ ю. ш. 168°37′ в. д.	«Планет» (Германия) 1910 г.	Трос	(16)
18	Нансей (Рюкю)	—	—	7 507	—	25°15′ с. ш. 128°32′ в. д.	«Мансю» (Япония), 1925 г.	Эхолот, на слух	(13)
19	Яванский	—	—	7 450	—	10°20′ ю. ш. 110°10′ в. д.	—	Эхолот, на слух	(14)
20	Банда (Вебер)	—	—	7 440	—	5°34,7′ ю. ш. 130°49,8′ в. д.	«Снелиус» (Голландия), 1929 г.	Эхолот, на слух	(14)
21	Кайман (включая желоба Бартлет и Ориенте)	—	—	7 057	±20	19°10′ с. ш. 79°53′ з. д.	—	Эхолот, автоматическая запись	Ewing, 1958 г. Личное сообщение
22	Гватемальский (Акапулько)	6 419	+243	6 662	±20	14°02′ с. ш. 93°39′ з. д.	EPCE(R) 857 (США) 1952 г.	Эхолот, автоматическая запись	(17)
23	Цедрос	—	—	6 225	—	27°53′ с. ш. 115°56′ з. д.	—	—	(21)
24	Витязь (Восточно-Меланезийский)	6 080	+70	6 150	±20	10°26,7′ ю. ш. 170°17,3′ в. д.	«Витязь» (СССР), 1958 г.	Эхолот, автоматическая запись	(4)
25	Западно-Меланезийский	5 440	+36	5 476	±20	00°22′ ю. ш. 148°15′ в. д.	«Витязь» (СССР), 1957 г.	Эхолот, автоматическая запись	(3)
26	Ново-Гвинейский	—	—	5 311	—	00°12′ с. ш. 135°20′ в. д.	—	—	(21)

* Поправка определена в Институте океанологии АН СССР по данным экспедиции на «Витязе».

нологии АН СССР при участии Н. Л. Зенкевича, В. Ф. Канаева, Н. И. Ла-иной и др. В настоящей статье использованы результаты этой работы. Были учтены все доступные опубликованные в печати сведения об измере-нии глубин советскими и зарубежными экспедициями, еще не опубликован-ные результаты работ советской экспедиции на «Витязе», а также некото-рые персональные сообщения зарубежных ученых. Следует заметить, что для исправления глубин, измеренных экспедицией на «Витязе», были ис-пользованы данные глубоководных гидрологических наблюдений и приме-нена новая формула для определения скорости звука в воде, предложенная Дель Гроссо ([1]).

Вопрос о числе глубоководных океанических желобов осложнен тем, что еще недостаточно четко определены принципы разграничения отдельных же-лобов. Большинство авторов разделяет отдельные желоба по наличию между ними выраженного в рельефе порога и по различию в направлении оси же-лобов. Однако некоторые желоба объединяются с другими или выделяются в качестве самостоятельных еще недостаточно уверенно из-за недостатка данных или по традиции. В настоящее время насчитывают 26 желобов. Из них лишь один приходится на Индийский океан, четыре — на Атлантичес-кий и остальные 21 — на Тихий океан, являющийся, таким образом, об-ластью, преимущественного распространения желобов, почти сплошным кольцом опоясывающих его ложе.

При анализе сведений о глубинах желобов приходится сталкиваться с тем, что результаты прежних измерений, как правило, оказываются мень-ше результатов, полученных в последние годы. Это легко объясняется тем, что отдельные точечные измерения прежних лет были недостаточно частыми, чтобы прийтись на самую глубокую, весьма узкую, часть желобов. Детальные новейшие исследования с помощью эхолотов позволяют обнаружить истинное дно желобов и измерить над ним максимальные глубины. В неко-торых случаях новые измерения дают результаты несколько меньшие, чем прежние. Объяснение ошибочности прежних измерений может быть найдено в таких случаях в несовершенстве методики звуковых измерений глубин, использовавшейся в первые годы внедрения эхолотов в практику морских исследований. В ряде случаев были обнаружены ошибки в расчете глубин. Подробный анализ всех сведений о глубинах океанических желобов служит предметом специальной статьи. В настоящей статье приводится лишь свод-ная таблица максимальных глубин океанических желобов, являющихся наиболее надежными, полученная в результате критического рассмотрения всех доступных данных (табл. 1). Прочерки в таблице сделаны в тех случаях тогда, сведения по тому или иному вопросу при подборе данных оказались недоступными.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
10 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. П. Гансон, Метеорология и гидрология, № 4 (1958). [2] П. П. Гансон, П. Л. Зенкевич и др., Природа, № 6 (1959). [3] В. Ф. Канаев, ДАН, **125**, № 5 (1959). [4] Г. Б. Удинцев, Природа, № 7 (1958). [5] Bathymetric chart of the Northwest Pacific, № 6901, Japanese Hydrographic Office, 1953. [6] H. Bencker, Hydrographic Review, **7**, № 2 (1930). [7] M. Ewing, B. Heezen, Puerto Rico trench topographic and geophysical data, Crust of the Earth, Geol. Soc. Am. Spec. Paper, 1955, 62. [8] R. Fisher, Deep-Sea Res., **2**, № 1 (1954). [9] R. Fisher, Preliminary report on Expedition «Downwind», 1958. [10] French translation of nomenclature of ocean bottom features, Intern. Hydrogr. Rev., **35**, № 1 (1958). [11] F. Koczy, Echo sounding, Reports of the Swedish Deep-Sea Expedition 1947—1948, 4, Bottom investigation, № 3, 1956. [12] H. Maurer, T. Stocks, Die Echolotungen des «Meteor», Wiss. Ergebn. der Deutsch. Atlant. Exped. Forsch. und Vermess.«Meteor», 1925—1927, 2, 1933. [13] Rec. Oceanogr. Works Japan, **6**, № 1 (1934). [14] P. van Riel, The bottom configuration in relation to the flow of the bottom water, The Snellius-Expedition, **2**, part 2, № 2, 1934. [15] G. Schott, P. Perlewitz, Kaiserliche Marine Deutsche Seewarte, **29**, № 2 (1906). [16] J. Wiseman, C. Ovey, Deep-Sea Res., **1**, № 1 (1953). [17] J. Wiseman, C. Ovey, Deep-Sea Res., **2**, № 2 (1954). [18] G. Wüst, Erde. Zs. Gesell. Erdkunde, **2**, 1951. [19] T. Gaskell, I. Swallow, G. Ritchie, Deep-Sea Res., **1**, № 1 (1953). [20] Tiefseelotungen S. M. S. „Planet", 1910, 1911. [21] Морской атлас. 1950.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Г. ВОЛОГДИН

ВЕРХНЕ-КЕМБРИЙСКИЙ АРХЕОЦИАТО-КОРАЛЛОВЫЙ ЦЕНОЗ, хр. ТАННУ-ОЛА, ТУВА

Отложения кембрийской системы, развитые в пределах хребта Танну-Ол в Туве, представлены мощной серией внешне однородных песчаников, слан цев, а также вулканогенных и туфогенных пород, большей частью темноокра шенных, среди которых на разных стратиграфических уровнях присутствую относительно маломощные горизонты и линзы известняков. Сложная те .то ника этих отложений, особенно обильные радиальные нарушения и пере движки, являются здесь большим препятствием как для прослеживани маркирующих горизонтов на значительные расстояния, так и для состав ления нормального разреза. Вследствие этого геологический состав Танну Ола до самых последних лет не был в достаточной мере установленным.

Немногочисленные местонахождения кембрийских трилобитов и архео циато-водорослевые биогермы, открытые в ряде мест ([1,2]), помогли выде лить отложения нижнего и отчасти среднего кембрия. Весьма интересно что кембрийские отложения здесь местами оказались охарактеризованным своеобразными представителями простейших, в виде представителей отряд рейтлингерид ([3]), а также остатками, которые автором описаны как древ нейшие диатомовые водоросли ([2]). Археоциаты из тех же отложений оказа лись сплошь новыми формами, среди которых видное место занимают двух стенно-перегородочные, точнее, двухстенно-тениальные формы с непори стыми тениями, отчасти сходные с обнаруженными ранее автором в предела Монголии, где стратиграфия кембрия требовала еще доисследования. Соз давалось впечатление, что упомянутые двухстенно-тениальные форм с непористыми перегородками — аранеоциаты свойственны особой «мон гольской» палеобиологической провинции. Между тем оказывается, чт это — группа относительно поздних археоциатов в пределах кембрийских бас сейнов Азии, что подтвердилось и открытием группы таких археоциато в кембрии бассейна р. Серлиг, на южном склоне хр. Танну-Ола, совместн с остатками трубчатых кораллов семейства фавозитов. При этом один и видов кораллов, по данным исследований автора, оказался необычайно сход ным, почти тождественным с описанным в 1955 г. Фричем и Хоуэллом и штата Монтана, США, из слоев зоны Cedaria — низов верхнего кембрия ([4] под названием Cambrophyllum problematicum Fritz et Howell, 1955.

Вследствие большого значения этого открытия для палеонтологии кемб рия востока СССР и его биостратиграфии мы приводим здесь описание ар хеоциато-кораллового ценоза бассейна р. Серлиг.

Археоциаты

В образце 441/1 коллекции геолога Г. Н. Лукашева 1958 г. с р. Серлиг – с южного склона хр. Восточный Танну-Ола из археоциат установлены дв колониальные формы, отнесенные к двум особым родам, к одному новом семейству серлигоциат.

Семейство Serligocyathidae Vologdin, fam. n.

Диагноз. Кубки двухстенно-тениальные, с наружной стенкой, ющей простые или ветвящиеся поры, с внутренней более толстой стен- со сложными порами. Тении плоские непористые, чаще нерадиальные, гда неравноутолщенные, что говорит о происхождении этого семейства более примитивных тениальных археоциат.

Род Serligocyathus Vologdin, gen. n.

Тип рода — Serligocyathus lukashevi Vologdin, sp. n.

Диагноз. Кубки колониальные и одиночные, с наружной стенкой с стыми круглыми порами. Внутренняя стенка утолщена и имеет щелевид- е поры по одному их ряду на интер- тум. Поры эти образованы системами перечных плоских пластинок, развивав- хся на внутренних краях тений. Тении — нористые, чаще нерадиальные, много- ленные. Возраст — верхний кембрий, жние горизонты, Тува. Serligocyathus ashevi Vologdin, sp. n.(рис. 1; рис. 4, *1а*).

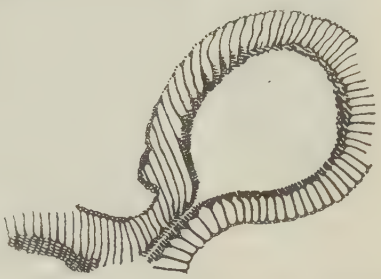
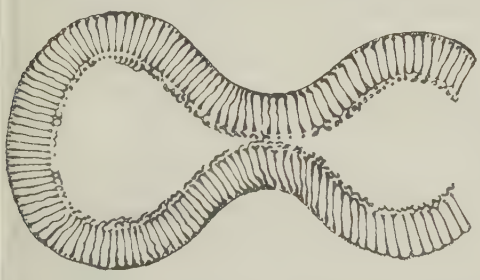


Рис. 1. Скошенное сечение колонии Serligocyathus lukashevi в шлифе, 4 ×; р. Серлиг, южный склон хр. Танну-Ола, Тува

Диагноз. Кубки двухстенно-тени- ные, колониальные и одиночные, диа- тром до 9,0—10,0 мм, со слабо выражен- ми ложными ребрами. Наружная стенка простыми порами, диаметром до 0,1 мм. утренняя стенка утолщена до 0,3 мм. а состоит из системы поперечных пло- их пластинок, расположенных между внутренними краями смежных ий и образующих щелевидные поры шириной 0,25 мм, высотой около мм. В соседних интертениумах часто эти пластинки развиты согласо- нно, что придает стенке решетчатый характер. В интерваллюме раз- ы многочисленные то плоские, то слегка изогнутые тении, лишенные).

Тениальный коэффициент 6,5.

Описание. В образце 441/1 установлено несколько обломков ко- ний этой формы, включенных в темную карбонатную породу, обогащенную кроконкрециями глауконита. Формирование колоний осуществлялось ем продольных пережимов центральной полости, причем тении своей ентировкой приспосабливались то к положению прежних осей кубков, то к положению осей новых особей. Поэтому, располагаясь в интерваллюме часто и взаимносогласованно они сильно варьируют по своему положению даже у одного и того же поперечника. Края тений доходят до центральной полости. В местах колонии между ее особями противоположные участки внутренней стенки не смыкаются, как это хорошо видно на рис. 1.



2. Почти поперечное сечение колонии cyathus inaequitaenialis в шлифе, 4 ×; Серлиг, южный склон хр. Танну-Ола, Тува

Род Leiocyathus Vologdin, gen. n.

Тип рода — Leiocyathus inaequitaenialis Vologdin, sp. n.

Диагноз. Кубки колониальные и одиночные, двухстенно-тениаль- с тонкой наружной стенкой, имеющей ветвящиеся кнаружи поры и слабо раженные ложные ребра. Внутренняя стенка утолщенная, со сложными, общающимися между собой каналами. Тении большей частью плоские, ее или менее радиальные, с непостоянными утолщениями то по тому, то другому их краю, а то и в средней зоне интервалюма.

Leiocyathus inaequitaenialis Vologdin, sp. n. (рис. 2).

Диагноз. Кубки двухстенно-тениальные, колониальные и один ные, диаметром до 10,0 мм. Наружная стенка с ветвящимися кнаружи по ми; их поперечник при ветвлении изменяется от 0,15 мм до 0,07—0,08 м Интерваллюм шириной 2,0 мм заполнен большей частью плоскими, часты но неравноутолщенными тениями, лишенными пор. Тении имеют утолщен то по краям, то в средней зоне; местами слегка изогнуты. Тениальный ко фициент 8,0. Внутренняя стенка имеет сложные сообщающиеся между соб поровые каналы, по-видимому, изогнутые.

Описание. В том же образце 441/1 установлены остатки форм главная особенность кубков которой — в ветвящихся порах наружной ст ки и в строении тений. Впервые у археоциат наблюдается изменчиво толщины тений даже на ничтожных расстояниях, тогда как густота их р мещения более или менее выдерживается. Описанный экземпляр предст ляет собой часть колонии в виде двух особей (рис. 2), причем интервалл колонии образует между особями плавный изгиб, без срастания проти положных его участков. Диаметр одной особи 10,0 мм, второй 9,0 м По первому впечатлению тении очень похожи на перегородки септоидей, о бенно из-за преобладающей их плоской формы, но их непористость и мест неправильности явно указывают на связи лишь с тениальными археоц тами.

Кораллы

Совместно с остатками археоциат в образце 441/1 коллекции Н. Г. Лу шева из бассейна р. Серлиг, в одних с ними штуфах породы установлено сколько колоний кораллов. Полипняки небольших размеров, до 7,0—8,0 в поперечнике, чаще, по-видимому, полус роидальной формы, имеют ячеистое строен причем кораллиты в колониях разновели и с варьирующими по форме поперечными чениями, могут быть приписаны одному ви

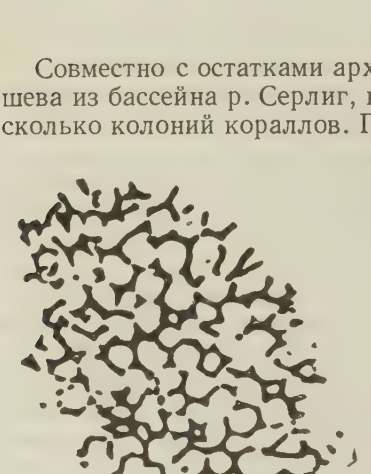


Рис. 3. Поперечное сечение одного из полипняков коралла Cambrophyllum problematicum в шлифе, 10 ×; р. Серлиг, южный склон хр. Танну-Ола, Тува

Род Cambrophyllum Fritz et Howell, 19

Тип рода — Cambrophyllum problematic Fritz et Howell, 1955.

Диагноз. Полипняк полусфероида ной формы, шириной до 7,0—8,0 мм, с м симальной высотой до 15,0 мм, состоит из м гочисленных многоугольных кораллитов, ч то слегка округлых, варьирующих в раз рах, в среднем помещающихся в количест штук на 2 мм. Стенки соприкасающихся раллитов сравнительно тонкие, сложен известковой мелкокристаллической мозаик Каждый кораллит окружен тонкой плот оболочкой с разрывами (порами), причем ч то края стенок вдаются внутрь полостей.

Сравнение. Подобные остатки кораллов в 1955 г. были опис Фричем и Хоуэллом (4) из низов верхнего кембрия штата Монтана, из з с Cedaria, причем был выделен новый род Cambrophyllum Fritz et How

Размеры и характер строения кораллитов полипняков из образца 44 с р. Серлиг исключительно сходны с американской формой. Поэтому приходится отнести к тому же виду, с тем же названием.

Cambrophyllum problematicum Fritz et Howell, 1955.

(Рис. 3; рис. 4, *1б*, *2*)

Диагноз. Колонии коралла представляют собой полусфероида ной формы тела, состоящие из массы многоугольных или почти округ кораллитов варьирующего размера в поперечниках от 0,2 до 0,8 мм. С

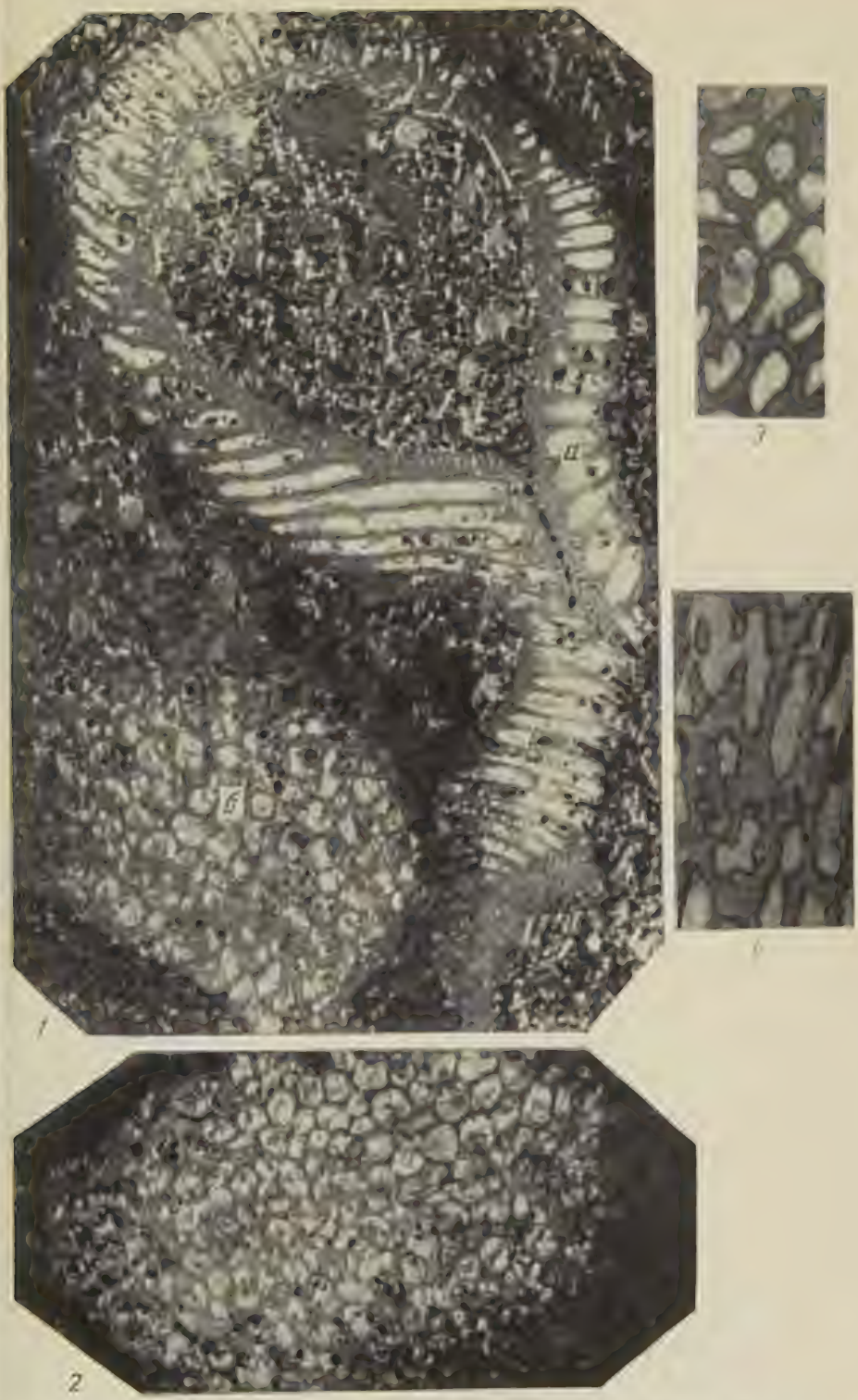


Рис. 4. *1а* — Почти поперечное сечение колонии Seriigocyathus lukashevi, *1б* — поперечное сечение полипняка кораллa Cambrophyllum problematicum, 10 ×. *2* — Поперечное сечение другого полипняка того же кораллa, 10 ×. *3* — скошенно-поперечное сечение Cambrophyllum problematicum Fritz et Howell, штат Монтана, США; увеличено; *4* — скошенно-продольное сечение полипняка того же кораллa; увеличено

ки, по-видимому, лишены нормальной пористости, но кораллиты сообщаются друг с другом с помощью щелевидных отверстий, причем края стенок часто вклиниваются внутрь ячеек. Толщина стенок 0,08 мм. Углы несколько сглажены и толщина стенок при этом достигает 0,15 мм.

Сравнение. Несколько полипняков, включенных в породу образца 441/1 из района р. Серлиг вместе с остатками археоциат, частью описанными выше, проявляют наибольшее сходство с формой, которая Фричем и Хоуэллом описана под названием Cambrophyllum problematicum Fritz et Howell, 1955.

Сходство наблюдается как в толщине стенок кораллитов, в форме их поперечных сечений, в их размерах. Авторы отмечают в своем описании наличие «толстых игловидных образований» (рис. 4, *3*, *4*), которые на различных стадиях развития кораллитов «вдаются внутрь кораллитов». Они похожи на «псевдосепты кораллов ругоза» ([4]). По-видимому, авторы наблюдали своеобразные крупные отверстия в стенках кораллитов, причем вариации в форме поперечников их местами приводили к вхождениям краев стенок внутрь кораллитов. То же самое наблюдается и у формы с хр. Танну-Ола.

Следует лишь отметить, что экземпляр коралла из американского верхнего кембрия был вскрыт не точно ориентированными шлифами. Поэтому поперечники его кораллитов (рис. 4, *3*) и продольное сечение полипняка (рис. 4, *4*) не дают истинного представления о морфологии колонии. Форма с хр. Танну-Ола с ее разновеликими кораллитами оказывается весьма сходной также с некоторыми видами рода Favosites Lamarck, 1816, в частности с Favosites ex gr. forbesi Edw. et Haim, как известно, свойственным верхнему силуру многих районов мира.

Заключение

Таким образом, имеются достаточные основания признать возраст вновь открытого тафоценоза в составе остатков археоциат и кораллов — низы верхнего кембрия (зона Cedaria), ярус дрисбэч, или салаирский — по сибирской схеме. Вновь открытый тафоценоз, несомненно, обнадеживает на открытие остатков археоциат и в более поздних отложениях нижнего палеозоя востока СССР.

Поступило
12 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Г. Вологдин, Археоциаты (Archaeocyatha). Атлас рук. форм. ископ. фаун СССР, **1**, Кембрий, 1940. [2] А. Г. Вологдин, Acta Paleontol. Sinica, **5**, № 2 (1957). [3] А. Г. Вологдин, ДАН, **120**, № 2 (1958). [4] M. A. Fritz, B. F. Howell, J. Paleontol., **29**, № 1 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ГЕНЕТИКА

Х. Ф. КУШНЕР, Е. В. ТОЛОКОННИКОВА и И. Г. МОИСЕЕВА

ИЗМЕНЕНИЕ ОКРАСКИ ОПЕРЕНИЯ У ПОТОМСТВА КУР В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЛИВАНИЯ ИМ РАЗЛИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЧУЖЕРОДНОЙ КРОВИ

(Представлено академиком Т. Д. Лысенко 4 VII 1959)

За последние годы в ряде лабораторий были выполнены интересные опыты, в которых удалось показать, что при переливании по определенной методике животным (в основном курам) чужеродной крови, в их потомстве появляются особи, заметно уклоняющиеся от родительской породы в ряде признаков ([1, 3, 4, 7, 9-12]).

В наших опытах ([2, 5, 6]) мы также отмечали изменение окраски оперения у потомства кур породы белый леггорн в результате вливания им крови от кур породы ньюгемпшир, имеющих красное оперение. В первом поколении от опытных кур среди обычных лимонных цыплят было получено 10,7% лимонных цыплят с черными крапинками, во втором поколении их количество увеличилось до 36—64% (в разных вариантах опыта), а также появились особи, имеющие сплошную черную или серую пигментацию.

Однако при обсуждении полученных данных часто приходилось слышать, что поскольку эритроциты птиц имеют ядра и, следовательно, специфическую дезоксирибонуклеиновую кислоту (ДНК), то результат наших опытов следует рассматривать лишь в плане трансформирующего влияния ДНК донора на воспроизводительные клетки реципиентов. Кстати говоря, сходным образом анализируют и объясняют свои опыты по изменению окраски оперения и клюва у уток французские ученые Бенуа, Вендрели и Леруа([8]).

В этой связи представлялось интересным проведение опыта, в котором реципиентам вводили бы раздельно плазму крови, практически лишенную ДНК, и форменные элементы крови, насыщенные огромным количеством ДНК.

Опыт 1956—1957 гг. Цельную кровь, взятую у кур породы ньюгемпшир, разделяли на форменные элементы и плазму центрифугированием в течение 15 мин. при 1800 об/мин. После центрифугирования форменные элементы крови просматривались под микроскопом; при этом, эритроциты оказывались деформированными лишь в небольшой степени. В полученной нами плазме при анализе ее в Институте биохимии АН СССР были найдены лишь следы ДНК. В варианте опыта, в котором реципиентам вводили одни только форменные элементы, их предварительно разбавляли в физиологическом растворе из расчета, чтобы количество их было таким же, как и в равном объеме цельной крови.

Для опыта были взяты следующие группы кур:

I группа — 7 кур породы белый леггорн в возрасте 6—8 мес., имеющих чисто белое оперение; им два раза в неделю вливали по 5 см³ плазмы за один раз

II группа — 7 кур этой же породы и возраста, которым, соблюдая ту же методику, вливали форменные элементы крови. Все инъекции проводились комбинированно: часть — в вену, часть — в мышцу.

В течение 4 мес. (с ноября по февраль) каждой курице из I группы было влито в среднем по 164 см³ плазмы, из них 116 см³ в вену, остальные — в

шцу; курам из II группы — по 162 см³ форменных элементов, разбавлен-
х физиологическим раствором, из них 109 см³ в вену.

III группа — 7 кур породы белый леггорн, которым ничего не вводили,
ни служили контролем. Со всеми этими группами кур находились пе-
ки породы белый леггорн; им никаких инъекций не делали.

Яйца на инкубацию собирали с 15 I по 8 IV.

От кур I группы в первом поколении получено всего 56 потомков, кото-
е в суточном возрасте были лимонными. При характеристике оперения
томства в суточном возрасте, кроме нормально вылупившихся цыплят,
итывались также и задохлики, остановившиеся в своем развитии в послед-
е дни инкубации.

От кур II группы было выведено 86 потомков, из которых 85 были лимон-
ми и один лимонный с черными крапинками. Но и у контрольных кур
II группа) из 53 потомков один был с черными крапинками, правда к
есячному возрасту он стал чисто-белым.

В других отделениях нашего вивария, в которых обычными путями, для
угих целей, разводились чистопородные леггорны, среди 174 голов, вы-
енных в этом году, ни в суточном возрасте, ни во взрослом состоянии не
ло ни одной особи с пигментированными пятнами.

Таким образом, у опытных цыплят первого поколения в суточном воз-
сте никаких существенных изменений в окраске оперения не было обна-
жено. Однако к 5-месячному возрасту картина изменилась. Из 43 остав-
хся в живых курочек, бывших в суточном возрасте лимонными (от мате-
, которым вливалась плазма), 10 стали частично пигментированными,
ичем такие измененные особи появились в потомстве всех семи кур, кото-
м вливалась плазма.

Опыт 1957—1958 гг. Половине оставшихся в живых опыт-
х кур первого поколения, матерям которых вливали плазму, продолжа-
ивведение плазмы; другой половине в этом году инъекций не делали. Каж-
из этих двух групп, по возможности, составлялась из частично пигмен-
ованных и белых кур. Из молодок, матерям которых вливали формен-
е элементы, были созданы группы, аналогичные «плазменному» вариан-

Кроме того, к этим же курам были посажены контрольные куры — чис-
породные белые леггорны, которым ничего не вводили (схему опыта см.
абл. 1).

Все пять групп кур были посажены в одно и то же отделение; к ним были
икреплены 4 белых опытных петуха первого поколения от матерей, кото-
м в прошлом году вливалась плазма.

Яйца на инкубацию собирали с 20 I по 26 IV. Окраска оперения цыплят
рого поколения, вывода 1958 г., представлена в табл. 1.

Опыт 1958—1959 гг. Для опытных кур и петухов второго
коления было создано два разных отделения: одно (А) для кур и петухов,
терям которых вводили форменные элементы, и другое (Б) — для «плаз-
ных» кур и таких же петухов.

Отделение А состояло из двух опытных групп: I включала 5 белых кур,
торым вливали форменные элементы крови, II группа — 3 белых кури-
, которым в этот сезон ничего не вливали. Каждой курице из I группы бы-
влито по 150 см³ форменных элементов, из них 93 см³ в вену. Племен-
ю службу в отделении нес белый петух, которому ввели 185 см³ форме-
х элементов, в том числе 92 см³ в вену.

Таким образом, в отделении А в этом году не было особей, измененных
окраске оперения, так как к моменту комплектования опытных групп
ких особей не сохранилось.

От опытного поголовья кур яйца инкубировали с 23 XII 1958 г. по 26 V
59 г. От кур отделения А было получено мало потомков, потому что среди
этого варианта опыта наблюдался большой отход, который трудно от-
сти за счет простой случайности, так как в «плазменной» группе такого
ления мы не наблюдали.

Таблица 1

Окраска оперения цыплят второго поколения, матерям которых (опытным курам первого поколения) вливали плазму или форменные элементы крови от кур породы ньюгемпшир. Опыт 1957—1958 гг.

Вариант скрещивания		Группа кур	Колич. плазмы или форменных элементов крови, влитых реципиентам, см³	Окраска матерей	Число цыплят в суточном возрасте		
					всего	лимонных	лимонных с черными крапинками
Белые петухи первого поколения из I группы опыта 1956—1957 гг.	× куры первого поколения из I группы опыта 1956—1957 гг.	I	196 (плазмы)	Частично пигментированные (n *=2)	88	78	10 (11,4%)
			110 (в вену)	Белые ($n = 3$)	48	48	—
		II	Не вливали	Частично пигментированные ($n = 1$)	54	48	6 (11,1%)
				Белые, $n = 6$	140	140	—
	× куры первого поколения из II группы опыта 1956—1957 гг.	III	196 (форм. элем.)	Частично пигментированные ($n = 1$)	42	41	1 (2,4%)
			118 (в вену)	Белые ($n = 3$)	54	52	2 (3,7%)
		IV	Не вливали	Белые ($n = 4$)	69	69	—
	× контрольные куры — чистопородные белые леггорны	V	Не вливали	Белые ($n = 4$)	79	79	—

* Здесь и в табл. 2 n — это число матерей, давших потомство.

Таблица 2

Окраска оперения цыплят третьего поколения, матерям которых (опытным курам второго поколения) вливали плазму от кур породы ньюгемпшир. Опыт 1958—1959 гг. (отделение Б)

Вариант скрещивания	Группа кур	Колич. плазмы, влитой реципиентам, см³	Окраска матерей	Окраска отцов	Число цыплят в суточном возрасте			
					всего	лимонных	лимонных с черными крапинками	черных и серых
Петухи и куры второго поколения из I и II группы опыта 1957—1958 гг.	I	Курам — всего 150, в вену 94; петухам — всего 200, в вену 110	Частично пигментированные ($n = 3$)	Частично пигментированные	65	43	13 (20%)	9 (13,8%)
			Белые ($n = 2$)	То же	2	2	—	—
	II	Курам не вливали; петухам — всего 200, в вену 110	Частично пигментированные ($n = 1$)	То же	52	35	9 (17,3%)	8 (15,4%)

Однако сказать, какой именно фактор — вливание ли несколько дефор-ованных эритроцитов или систематическая и в большом количестве тран-вия физиологического раствора, или какие-нибудь другие причины ска-лись неблагоприятно на жизнеспособности кур, мы пока не можем.

В I группе отделения А осталась всего одна белая курица (ей вливали менные элементы), которая дала 11 лимонных потомков; от белых кур группа) того же отделения, которым не вливали форменные элементы ом году, цыплят совсем не было получено. Между прочим, в этом же от-нии А находились еще три белые переярки первого поколения, мате-которых и им самим в течение двух лет вливали форменные элементы. них получен 41 цыпленок, из которых 38 было лимонных и 3 лимонных ерными крапинками (7,3%).

Схема и результаты опыта по отделению Б представлены в табл. 2.

Если теперь сделать сопоставление результатов наших прежних опытов переливанию цельной крови и результатов, описанных в настоящей статье, етрудно прийти к выводу, что как при переливании одной только плаз-(табл. 2), так и цельной крови, характер изменения пигментации потом-в обоих случаях остается одинаковым, правда число пигментированных ц в каждом поколении при переливании цельной крови было заметно ьше.

Нельзя не обратить также внимания на тот факт, что в вариантах опыта, торых переливали только форменные элементы, имеющие в своем со-е большое количество ДНК, число пигментированных потомков и степень ентации были значительно меньшими, чем при переливании плазмы, ржащей лишь следы ДНК и состоящей главным образом из белков.

Следовательно, вряд ли есть основание связывать возникшие у кур при ливании чужеродной крови наследственные изменения в окраске опере-лишь с влиянием ДНК, наделенной будто бы функцией «вещества на-дственности».

Как показывают наши опыты, переливание одной только плазмы способ-вызывать в потомстве реципиентов такие же изменения, как и цельная вь. Имея в виду особенности состава плазмы крови, мы с неменьшим ос-нием можем говорить о трансформирующем влиянии белковых компо-тов плазмы крови, а не одной только ДНК.

Вопрос о конкретных компонентах плазмы крови, ответственных за транс-мирующий эффект, остается пока еще не выясненным.

Ясно лишь одно, что это не какое-то особое «вещество наследственности», нственно вызывающее наследственные изменения при перенесении его дного организма в другой, а любой фактор, обладающий способностью ественно видоизменять обмен веществ у реципиентов, и в том числе ме-болизм воспроизводительных клеток.

Институт генетики
Академии наук СССР

Поступило
3 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. М. Громов, П. И. Феоктистов, Тр. Всесоюзн. научн.-иссл. инст. еводства, 1958, стр. 25. [2] Х. Ф. Кушнер, Журн. общ. биол., **19**, № 5 (1958). И. Новиков, Журн. общ. биол., **20**, № 3 (1959). [4] П. М. Сопиков, Агро-огия, № 6 (1954). [5] Е. В. Толоконникова, И. Г. Моисеева, Тр. . генетики АН СССР, **24** (1958). [6] Е. В. Толоконникова, Сборн. Наслед-нность и изменчивость растений, животных и микроорганизмов, Изд. АН СССР, 1959. ун Юнь-сюй, Гэн Синь-лянь, Нун е сюэбоо (кит., резюме, русск.), 1 (1956). [8] J. Benoit, P. Leroy et al., C. R., **245**, 448 (1957). [9] K. Bra-ov, G. Radev, Animal Breed. Abstrs, **24**, № 4 (1956). [10] N. Nesterov, Kicev, G. Slavcev, World's Poultry Sci. J., **14**, № 4 (1958). [11] L. Piko, uschka, Animal Breed. Abstrs., **24**, № 3, 287 (1956). [12] J. Stroun, R. Stroun, ttieres et al., Geflügelhof, 21 (37) (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ЭКОЛОГ

Г. Л. ШКОРБАТОВ и З. Т. САЛО

О ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ ПОПУЛЯЦИЙ РЫБ В СВЯЗИ С ТЕМПЕРАТУРОЙ МЕСТ ОБИТАНИЯ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 13 VII 1959)

При изучении влияния температуры на физиологические функции п килотермных животных, и в частности рыб, главное внимание обычно об щается на индивидуальную физиологическую изменчивость, меньше у ляется внимания сопоставлению физиологических характеристик близ видов и очень мало — внутривидовой физиологической изменчивости в висимости от температурных условий мест обитания. Между тем, именно данные представляют большой интерес для разработки вопросов внутри довой функциональной эволюции и теоретических основ акклиматиза животных.

В настоящей работе, проводимой в связи с акклиматизацией сигов рыб в водоемах Украины ([4], [9]), сделана попытка сопоставить теплостойко двух популяций одного и того же вида, обитающих в различных климати ских зонах. Исследование проводилось на чудском сиге (Coregonus lava tus maraenoides Poliakov) — одном из наиболее перспективных объектов климатизации среди сиговых рыб. Опыты велись параллельно на однов растной молоди двух популяций: 1) северной — из Чудского озера и 2) ю ной — втором поколении сигов, выращиваемых в прудах лесостепной ны Украины, где летние температуры воды на 5—6° выше, чем в Чудск озере. Весь подопытный материал обеих популяций с момента выклева икры до начала опытов в возрасте 5—6 мес. содержался в прудах с одина вым температурным режимом. Так как выращивание сигов южной попу ции ведется главным образом в прудах совместно с карпом, представл интерес сопоставить теплостойкость сигов и карпов— типичных прудов рыб. Были исследованы следующие показатели: температура теплового к ка молоди от личиночного до 5—6-месячного возраста, верхний температ ный порог питания 3-месячных мальков и температурная зависимость тивности каталазы печени и крови рыб 5—6-месячного возраста.

Температура теплового шока устанавливалась с помощью универса ного термостата Вобсера при скорости прогрева 1° в 10 мин. и содержан кислорода в воде 6—7 мг/л. В табл. 1 приведены температуры, при котор наступал шок 50% подопытных особей; количество экземпляров в кажд опыте было: в возрасте до 45 дней (личиночный период) 50, старше 10 экземпляров. Из данных таблицы видно, что температуры теплового к ка у исследованных сигов колеблются в зависимости от сезонных изме ний температуры: нарастают к середине лета и снижаются осенью. Зако мерных различий по этому признаку между северной и южной популяц установить не удалось. Осеннее снижение шоковых температур обнаруж и молодь карпа, но уровень их на 5—11° выше, чем у сигов.

Температурный порог питания устанавливали с помощью того же у версального термостата при скорости прогрева 1° в 10 мин. Каждый оп проводился на 4—5 предварительно выдержанных в аквариальных ус виях особях, которым за сутки до этого прекращали давать корм (дафни

о время опыта корм начинали давать после прогрева до 25° и отмечали с чностью до 0,1° температуру, при которой подавлялся пищевой рефлекс, сле чего температуру поднимали еще на 0,5—0,8° и начинали снижать. ри охлаждении отмечали температуру, при которой восстанавливался пи евой рефлекс. Таким путем удалось установить незначительные, но весьма тойчивые различия двух пуляций чудского сига, обенно по температуре сстановления пищевого флекса (см. табл. 2). Слеует отметить, что разлиия в температурном пороге 1° и даже на 0,5° достаочно показательны, так к рыбы чутко реагируют изменения температуры 0,1°. Температурный поог питания карпов, как и едовало ожидать, оказал значительно выше, чем сигов, особенно по сравнению с северной популяией чудского сига.

Таблица 1

Сезонная изменчивость температуры теплового шока у молоди чудского сига и карпа

Месяц	Сиг чудской				Карп	
	северная популяция		южная популяция			
	возраст, дней	шоковая т-ра, °С	возраст, дней	шоковая т-ра, °С	возраст, дней	шоковая т-ра, °С
Апрель	3	26,9	6	26,7		
	10	28,0	10	27,1		
	20	27,8	20	27,6		
	25	27,6	35	26,6		
Май	35	29,0	45	28,0	7	39,0
Июнь	70	29,7	70	29,2	12	38,5
	—	—	90	30,1	20	39,1
Июль	100	30,6	—	—	37	38,6
Август	130	31,6	130	30,5	—	—
Октябрь	170	29,0	170	30,0	140	35,0
Ноябрь	210	27,5	240	26,2	170	33,3

Температурная зависиость активности каталазы ечени и крови рыб нас инересовала в первую очередь как показатель тепостойкости белков, ак-ивно связанных с обменными процессами исследуемых организмов. Активость каталазы измерялась манганометрическим методом Баха и Зубковой([1]). азбавление крови и гомогената печени бралось 1 : 500, активность каалазы устанавливалась по количеству H_2O_2, разложенной ферментом в темоте в течение 30 мин. при температуре 2, 18 и 48°, что позволяло судить о

Таблица 2

Температурный порог питания молоди чудского сига и карпа (июль 1958 г.)

Объект	Число опытов	Т-ра подавления пищев. рефлекса, °С	Т-ра восстановления пищев. рефлекса, °С
Сиг чудской			
Северная популяция	8	27,3 (27,0—27,5)	25,4 (24,8—26,8)
Южная популяция	8	27,7 (27,5—27,9)	26,4 (25,2—26,9)
Карп	6	32,9 (32,0—34,5)	29,2 (28,0—30,3)

пловой инактивации фермента. Температура 18 — 20° в специальной сеии опытов была установлена как оптимальная для действия каталазы при анной экспозиции у исследуемых объектов. В связи с тем, что каталаза крои содержится почти исключительно в эритроцитах, для нее вычислялся ответствующий индекс — отношение количества H_2O_2 к числу эритроцов (в миллионах) в 1 мм^3 крови (размеры эритроцитов у сигов и карпов очень изкие).

Данные, приведенные в табл. 3, указывают на разный уровень каталазой активности у представителей северной и южной популяций чудского си, что, очевидно, связано со снижением интенсивности окислительных роцессов у южной популяции, обитающей в водоемах с менее благоприят-

ным кислородным режимом. Эти результаты согласуются с установленно ранее более низкой пороговой концентрацией кислорода у представителе южной популяции ([10]).

Обращает на себя внимание наметившееся расхождение в скорости теп ловой инактивации каталазы крови сравниваемых популяций. Так, инакти вация фермента за 30 мин. при 48° у южной популяции составляет 53%, т же величину мы находим у карпа, а у сигов северной популяции она равн 63%. Эти данные позволяют предполагать, что у южной популяции чудского сига происходит адаптивное повышение теплоустойчивости каталазы крови

Таблица 3

Активность каталазы крови и печени молоди чудского сига и карпа в возрасте 5—6 мес.

Объект	Число экз.	Средний индекс каталазы		
		при 2°	при 18°	при 48°
Каталаза крови				
Сиг чудской				
Северная популяция	19	3,52	5,16	1,89
Южная популяция	20	3,14	4,61	2,17
Карп	12	0,48	0,80	0,37
Каталаза печени				
Сиг чудской				
Северная популяция	19	19,44	21,94	17,07
Южная популяция	20	15,23	16,08	11,94
Карп	12	1,18	2,25	0,95

Наряду с этим скорость инакти вации каталазы печени у пред ставителей обеих популяций зна чительно ниже и почти совпадае (22—25%). Следовательно, здес мы видим пример различной те плоустойчивости очень близки белковых систем одного и тог же организма. Об этом же гово рят опыты Прехта ([6]), в кото рых при адаптации угрей к по вышенной температуре актив ность каталазы разных тканей изменялась у них в разной сте пени.

Исследования температурно зависимости активности фермен тов рыб в связи с их экологие пока еще очень малочисленны ([2], [3], [5], [8]), но представляют боль шой интерес с различных точе зрения, и в частности при выяс нении зависимости теплоустойчивости белковых систем от условий существо вания у представителей различных популяций одного и того же вида. Так если наши данные говорят о наличии такой зависимости, то существует и иное представление, согласно которому теплоустойчивость тканей пойки лотермных животных связана с видовой спецификой белковых структур и «является характерным видовым признаком, который, как правило, не зависит от условий обитания вида в отдельных участках его ареала» ([7]).

Приведенные же в настоящей статье данные позволяют предполагать что при акклиматизации тех или других популяций пойкилотермных живот ных, в процессе их приспособления к новым температурным условиям сре ды, могут происходить не только такие физиологические регуляции, как изменение интенсивности обмена, температурных границ питания, предпо читаемых температур и т. п., но и более глубокие изменения теплоустой чивости белковых систем, которые можно расценивать как самые начальны этапы внутривидовой функциональной дивергенции.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
4 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. С. Асатиани, Методы биохимических исследований, М., 1956. [2] П. А. Коржуев, Физиол. журн. СССР, **21**, 3 (1936). [3] А. А. Кусакина, Цитология, **1**, 1 (1959). [4] А. Д. Носаль, Рыбн. хоз., № 5 (1955). [5] Т. И. Привольнев, Изв. Всесоюзн. научн.-иссл. инст. озерн. и речн. рыбн. хоз., 33 (1953). [6] H. Precht, Biol Zbl., 70, 1—2 (1951). [7] Б. П. Ушаков, Зоол. журн., **37**, 5 (1958). [8] Фукуда РЖБиохимия, 14, реф. 13339 (1956). [9] Г. Л. Шкорбатов, Тр. биол. фак. Харьк унив., **27**, 1957. [10] Г. Л. Шкорбатов, Зоол. журн., **36**, 2 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

МИКРОБИОЛОГИЯ

Т. Б. КАЗАНСКАЯ и И. Г. ПОЛТАВА

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О РАЗВИТИИ ACTINOMYCES STREPTOMYCINI НА СРЕДАХ С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 10 VII 1959)

В предыдущих сообщениях ([1], [2]) было показано влияние соединений группы пиррола на рост и образование стрептомицина Act. streptomycini. Наиболее обнадеживающие результаты в смысле получения антибиотика были получены на средах с пролином, сукцинимидом и сукцинамидом.

Соединения группы пиррола благодаря ферментным системам актиномицетов могут претерпевать ряд превращений. При наличии одного декарбоксилирования, без разрыва кольца, образуется гетероциклическое соединение — пиррольное ядро. В случае разрыва кольца и последующего декарбоксилирования и дезаминирования могут получаться алифатические соединения. При этом, например, из пролина, имеющего 5 атомов углерода, в результате жизнедеятельности актиномицетов могут образоваться соединения и с 4, и с 5 атомами углерода.

Для выяснения вопроса, может ли Act. streptomycini наряду с соединениями группы пиррола использовать и алифатические соединения с 4-5 атомами углерода и какое влияние они могут оказать на его развитие и образование им стрептомицина, возникает необходимость в постановке опытов на средах с органическими кислотами.

В настоящей статье подводятся предварительные итоги, касающиеся развития Act. streptomycini на средах с дикарбоновыми кислотами, имеющими 4 атома углерода.

Методическая часть работы в основном была такая же, как в прежних сообщениях ([1], [2]). Дополнительно в культуральной жидкости определялись дикарбоновые кислоты методом хроматографии на бумаге ([3]). При проверке этой методики оказалось, что вещества, входящие в состав использованных нами сред, не мешают разгонке дикарбоновых кислот на бумаге. Поэтому, во изменение метода, кислоты предварительно не экстрагировались из культуральной жидкости серным эфиром.

Микробиологические опыты проводились со штаммом ЛС-1, полученным с Киевской селекционной станции, на среде следующего состава: глюкоза 2%; $(NH_4)_2SO_4$ 0,3%; NaCl 0,25%; KH_2PO_4 0,05%; $CaCO_3$ 0,3%. К основной среде прибавляли или 2% соевой муки (контроль), или 0,19% гистидина и 0,36% лизина (основная среда), или 0,15% гистидина, 0,18% лизина и 1% дикарбоновых кислот. В среды, не содержащие соевой муки, дополнительно добавляли инозит, $MgSO_4$ и микроэлементы ([1],[2]). Органические кислоты предварительно нейтрализовали 40% раствором NaOH. При использовании в среде двух органических кислот, последние применялись в равных соотношениях. Средние результаты 2—3 опытов, проведенных на средах с яблочной, янтарной и фумаровой кислотами, представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что добавление к среде с аминокислотами яблочной кислоты снижает выход стрептомицина, янтарной же и фумаровой — несколько его увеличивает. На рост актиномицета исследованные кислоты влияют иначе: яблочная и янтарная кислоты способствуют накоплению

биомассы (724 и 798 мг), на среде же с фумаровой кислотой вес мицел достигает всего лишь 480 мг.

При использовании в среде двух дикарбоновых кислот наилучшие резул таты получены при культивировании штамма ЛС-1 на среде с яблочной янтарной кислотами. В этом случ выход стрептомицина составляет 113 по сравнению с контролем.

Таблица 1

Максимальные значения веса мицелия и количества стрептомицина на средах с гистидином, лизином и дикарбоновыми кислотами

Кислота, добавленная к основной среде	Вес мицелия, мг на 100 мл	Количество стрептомицина	
		γ/мл	%
Основная среда	582	885	51
Яблочная	724	334	19
Янтарная	798	972	56
Фумаровая	480	1122	65
Яблочная и янтарная	633	1959	113
Янтарная и фумаровая	628	1468	85
Контроль	—	1725	100

pH в средах с дикарбоновыми к слотами на всем протяжении опы (7 суток) находился в щелочной зо (от 8,2—8,4 на 3 сутки до 8,7—8,9 7 сутки).

Данные хроматографического ан лиза дикарбоновых кислот приведен в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что при нал чии в среде одной дикарбоновой кисл ты быстрее всего используется акт номицетом фумаровая кислота (к 4 су кам), яблочная и янтарная кислот обнаружены в культуральной жи кости вплоть до 7 суток развития Ac streptomycini.

При культивировании штамма ЛС-1 на среде с двумя органическими к слотами анализ дал неожиданную картину. На среде с яблочной и янтарно кислотами на 2—3 сутки развития актиномицета в культуральной жидкост оказались следы фумаровой кислоты. На среде с янтарной и фумарово кислотами на 2—3 сутки обнаружена яблочная кислота в больших колич ствах, фумаровой же кислоты в это время в культуральной жидкости оче мало, особенно на 3 сутки.

Таблица 2

Динамика дикарбоновых кислот по дням развития Act. streptomycini, определенных хроматографически

Кислота, добавленная к основной среде	2 сутки	3 сутки	4 сутки	5 сутки	6 сутки	7 сутки
Яблочная	Ябл.	Ябл.	Ябл.	Ябл.	Ябл.	Ябл.
Янтарная	Янт.	Янт.	Янт.	Янт.	Янт. (мало)	Янт. (сл.)
Фумаровая	Фум.	Фум. (сл.)	—	—	—	—
Яблочная и янтарная	Ябл., янт., фум., (сл.)*	Ябл., янт., фум., (сл.)	—	—	—	—
Янтарная и фумаровая	Ябл., янт., фум.	Ябл., янт., фум., (сл.)	—	—	—	—

* (сл.) — следы.

В настоящее время мы еще не можем дать объяснения подмеченному я лению. Пока ясно, что фумаровая кислота может превратиться в яблочн только при наличии в среде янтарной кислоты. Исследования с дикарбон выми кислотами продолжаются.

На основании проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Синтетическая среда, в состав которой входят гистидин, лизин, яблочная и янтарная кислоты, благоприятна для роста Act. streptomycini и образования им стрептомицина. Выход антибиотика на этой среде составляет до 113% к выходу на среде с соевой мукой.

2. На синтетической среде с основными аминокислотами, янтарной и фумаровой кислотами количество стрептомицина приближается к выходу его на среде с соевой мукой (свыше 1400 γ/мл), при этом обнаружено превращение фумаровой кислоты в яблочную.

В заключение выражаем благодарность акад. В. Н. Шапошникову за руководство работой.

Институт микробиологии
Академии наук СССР

Поступило
6 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Н. Шапошников, Т. Б. Казанская, ДАН, **127**, № 5 (1959). [2] В. Н. Шапошников, Т. Б. Казанская, И. Г. Полтава, ДАН, **128**, № 4 (1959). [3] А. К. Родопуло, Виноделие и виноградарство СССР, № 8, 8 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

БИОХИМИЯ

Н. А. АНДРЕЕВА

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ОБ ОБМЕНЕ ФОЛИЕВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТЕНИЯХ

(Представлено академиком А. И. Опариным 14 VII 1959)

Известно, что фолиевая кислота принимает участие в коэнзимных функциях в метаболизме пуринов, пиримидинов и аминокислот.

На бактериях было показано, что фолиевая и *n*-аминобензойная кислоты участвуют в образовании C_2- и C_8-пуринов и метильной группы тимина [1]. В животных организмах фолиевая кислота играет существенную роль в синтезе нуклеиновых кислот. Так, по данным Дриздала с сотр. [2], включение C^{14}-формиата при недостатке фолиевой кислоты идет медленнее, чем у нормальных животных. Введение антагонистов фолиевой кислоты (аминоптерина, А-метоптерина) вело к значительному уменьшению образования нуклеиновых кислот [3].

В нашу задачу входило изучение влияния фолиевой кислоты и ее антагониста — аминоптерина — на образование нуклеиновых кислот у растений.

Опыты по образованию пуриновых и пиримидиновых оснований проводились на зародышах пшеницы сорта Московка яровая, урожая 1957 г. Семена пшеницы промывались 0,5% раствором формалина или $KMnO_4$, затем дистиллированной водой и помещались в кювету, на влажную фильтровальную бумагу. Через 2—3 дня зародыши отделялись от эндосперма и помещались в колбы Эрленмейера на 250 мл, на фильтровальную бумагу, смоченную опытными растворами. Основным питательным раствором служила смесь Кнопа с 1% глюкозы; она же являлась контролем.

Таблица 1

Содержание нуклеиновых и фолиевых кислот в 7-дневных зародышах пшеницы

Добавка к основной среде	Нуклеиновые кисл., мг на 1 г сух. вещ.	Фолиевая кисл. (в μг на 1 г ткани)	Фолиновая кисл. (в μг на 1 г ткани)
Фолиевая кисл. (40 μг/мл)	13,0	28,36	15,4
Аминоптерин (20 μг/мл)	11,8	14,2	6,7
Контроль	12,2	23,14	12,1

Колбы предварительно стерилизовались в сушильном шкафу при 140° 1 час. После помещения зародышей в колбы около пламени (для предохранения от попадания микроорганизмов) сосуды ставились в бокс при комнатной температуре на 7 дней. Выделение и определение нуклеиновых кислот и азотистых оснований проводились по методике Белозерского, Спирина [4] и Чаргафа, Дэвидсона [5].

Из табл. 1 следует, что под влиянием аминоптерина происходит торможение образования фолиевой кислоты и, по-видимому, ее переход в фолиновую кислоту, а также некоторое торможение образования нуклеиновых кислот.

Гидролиз выделенных нуклеиновых кислот хлорной кислотой, хроматографическое разделение гидролизата на азотистые основания и спектрофотометрическое количественное их определение дали следующие результаты (табл. 2).

Из табл. 2 следует, что фолиевая кислота стимулирует образование азотистых оснований, особенно аденина и гуанина, в то время как аминоптерин снижает их синтез, особенно тимина.

Все эти данные согласуются с литературными указаниями об участии фолиевой кислоты в синтезе нуклеиновых кислот у микроорганизмов и животных; как показывают настоящие опыты, по-видимому, ту же функцию выполняет фолиевая кислота и у растений.

Таблица 2

Содержание азотистых оснований нуклеиновых кислот в 7-дневных зародышах пшеницы (в миллиграммах на 1 г сух. вещества)

Добавка к основной среде	Тимин	Аденин	Цитозин	Гуанин
Аминоптерин	0,13	0,12	0,57	3,17
Фолиевая кисл.	1,90	3,80	2,00	6,80
Контроль	1,13	0,20	0,78	4,68

Интерес к роли фолиевой кислоты как метилирующего фактора возрос за последнее время. По литературным данным, фолиевая кислота является переносчиком метильных групп и осуществляет у животных и микроорганизмов образование таких важных соединений, как серин, метионин, тирозин, холин и др. ([7-10]).

Исходя из этого, мы поставили ряд опытов по выяснению участия фолиевой кислоты в переносе метильных групп у растений. В качестве модели при проведении опытов по метилированию был взят табак сорта Nicatianum glutinosa, обладающий свойством синтезировать никотин в корнях, а в листьях его деметилировать с образованием норникотина. Черешки листьев табака погружались в соответствующие растворы, и через 2 суток определялось содержание никотина и норникотина по методике Шмука и Бороздиной ([11]). Помимо указанных в табл. 3 веществ, во всех опытах в растворы добавлялось одинаковое количество никотин-основания (3 мг/мл), и pH растворов доводился до 6.

Таблица 3

Превращение никотина в листьях Nicotianum glutinosa под влиянием введения различных соединений

Введенное соединение	Количество введенного соединения, µг/мл	Содержание алкалоидов, мг на 1 г сух. вещ.	
		никотин	норникотин
Аминоптерин	10	33,4	7,0
Аминоптерин	40	37,2	3,2
Фолиновая кисл.	3	24,3	16,2
Фолиновая кисл.	15	24,0	16,5
Фолиновая кисл.	30	17,3	23,7
Фолиновая кисл.	60		
+ аминоптерин	30	4,3	27,7
Контроль—вода		30,78	9,72

Из табл. 3 видно, что при поглощении листьями растворов аминоптерина содержание норникотина в листве падает, а никотина увеличивается — следовательно, приостанавливается переход никотина в норникотин, т. е. замедляется процесс деметилирования. При введении в лист растворов фолиновой кислоты увеличение содержания норникотина идет соответственно увеличению ее концентрации. Фолиновая кислота обладает также свойством снимать тормозящее действие аминоптерина, как видно из опыта с одновременным введением в листья аминоптерина и фолиновой кислоты.

Таблица 4

Содержание фолиевой и фолиновой кислот в листьях табака Nicotianum glutinosa (в µг на 1 г сухого вещества)

Введенное соединение	Фолиевая кислота	Фолиновая кислота
Никотин	47,3	27,3
Никотин + аминоптерин (20 µг/мл)	61,1	12,7

Одновременно были поставлены опыты по выяснению влияния аминоптерина на образование фолиевой и фолиновой кислот в листьях табака (табл. 4).

Оказалось, что при поглощении листом аминоптерина биосинтез фолиевой кислоты не приостанавливается, но резко тормозится ее переход в фо-

линовую, т. е. в ту активную форму, которая является коэнзимом в ферме
тативной системе, осуществляющей перенос метильных групп.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
10 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. Shiwe, Vitamins and Hormones, **9**, 75 (1951). [2] D. R. Dravsdal D. W. Plaut, H. A. Lardy, J. Biol. Chem., **193**, 533 (1951). [3] H. E. Skippe L. H. Titchell, L. L. Bennet, Cancer Res., **10**, 510 (1950). [4] А. Н. Белозе ский, А. С. Спирин, Биохимия, **21**, 6, 768 (1956). [5] А. С. Спирин, А. Н. Б лозерский, А. Пестель-Мартинес, ДАН, **111**, № 6, 1297 (1956). [6] Ну леиновые кислоты, химия и биохимия, под редакцией Э. Чаргаффа и Д. Дэвидсона. ИЛ 1955, 1, 252, 502 [7] B. E. Wright, L. Anderson et al., J. Biol. Chem. **231**, № 271 (1958). [8] S. Kaufman, Biochim. et Biophys. Acta, **27**, № 2, 425 (1958). [9] D. E wyn, A. Weisbach, et al., J. Biol. Chem., **213**, № 1, 281 (1955). [10] D. Alexa der, A. Dold, E. Shwenk, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2967, 4554 (1957). [11] А. Шму А. Бороздина, Журн. прикл. хим., № 1, **12**, № 10, 1582 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

БИОХИМИЯ

Р. С. УШАТИНСКАЯ

АКТИВНОСТЬ ЦИТОХРОМОКСИДАЗЫ И СУКЦИНДЕГИДРАЗЫ У КОЛОРАДСКОГО ЖУКА (LEPTINOTARSA DECEMLINEATA SAY.) В ПРЕДДИАПАУЗНЫЙ ПЕРИОД И ПРИ НАСТУПЛЕНИИ ДИАПАУЗЫ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 9 VII 1959)

Изучая физиологические и биохимические особенности диапаузы колорадского жука, мы определили активность некоторых ферментов его тканевого дыхания на разных этапах подготовки к диапаузе и самой диапаузы ([13]).

По ряду технических причин нам не удалось тогда достаточно детально проанализировать динамики активности тканевых дегидраз, и в частности сукциндегидразы, активность которой, согласно литературным данным, у одних видов насекомых увеличивается в периоды физиологического покоя и понижается во время высокой физиологической активности ([3], [4]), а у других оказывается параллельной общему уровню обмена веществ ([6], [8]). Не удалось нам также определить у колорадского жука и динамики активности цитохромоксидазы в период преддиапаузной подготовки и при переходе в диапаузу, хотя исключительно важная роль ее в окислительных процессах тканевого обмена широко отмечается авторами для других видов и состояний насекомых ([2], [5], [7], [9–11]).

Этот пробел мы восполнили в 1956 г., определив активность сукциндегидразы и цитохромоксидазы в тканях колорадского жука последовательно, от момента окрыления жуков до начала диапаузы и далее в течение первых десяти дней диапаузы.

Популяция жуков, использовавшаяся в этих определениях, развивалась в июле до III—IV возраста на полях картофеля и далее продолжала развитие в условиях полевых садков на экспериментальной Станции по колорадскому жуку в Берлине, как это описано нами ранее ([13]).

Определение активности ферментов велось манометрическим методом, в аппарате Варбурга, по методике Альбаум и др. ([1]) и Умбрейта ([12]). Температура водяной бани во время определений поддерживалась на уровне 25° ($\pm$0,1°).

При подготовке к определению 10 жуков (5 самок и 5 самцов) строго определенного возраста (число дней после окрыления) выдерживались при температуре лаборатории в течение 1 часа для освобождения кишечника от остатков пищи. Далее жуки взвешивались на аналитических весах и помещались для инактивирования на 30 мин. в холодильную камеру с температурой от +4 до 0°. Туда же помещались ступка для растирания жуков, фосфатная буферная смесь с pH 7, 4, стеклянный песок, мерная колба на 50 мл, воронка и фильтр. После инактивации жуков растирали на холоде со стеклянным песком и небольшим количеством буферного раствора, и растертая масса перемещалась в мерную колбу, куда несколькими порциями буферной смеси смывались ступка и пестик, после чего колба доливалась до черты холодным буферным раствором.

Отношение навески и буферной смеси было 1 : 4. После сильного взбалтывания в течение 1 мин. колба с разведенным гомогенатом выдерживалась

30 мин. в холодильной камере. Далее болтушка там же фильтровалась ч
рез фильтр из частой перлоновой сетки с отжиманием хитиновых остатков
фильтре в фильтрат, и фильтрат оставлялся в холодильной камере
начала определения активности ферментов.

При определении активности сукциндегидразы в первый и второй сос
дики Варбурга помещалось в каждый: 0,5 мл 0,5 *М* янтарной кислот
нейтрализованной NaOH; 0,5 м
$38 \cdot 10^{-5}$ *М* раствора цитохрома С
буферной смеси с pH 7,4; по 0,3 м
$CaCl_2$ и $AlCl_3$ в концентрации $4 \cdot 10^{-3}$ М
0,5 мл фосфатного буфера pH 7,4
1 мл гомогената, приготовленного ка
это указано выше. Третий сосуди
Варбурга служил контрольным и с
держал 2 мл фосфатного буфера pH 7,
по 0,3 мл $CaCl_2$ и $AlCl_3$ указанно
выше концентрации и 0,5 мл 0,5
нейтрализованной янтарной кислот
При определениях активности ц
тохромоксидазы первый и второй с
судик содержали каждый: 1 мл $38 \cdot 10$
М цитохрома С, нейтрализованн
го NaOH; по 0,3 мл $CaCl_2$ и $AlCl_3$
разведении $4 \cdot 10^{-3}$ *М*; 0,5 мл 0,114
аскорбиновой кислоты, нейтрализ
ванной NaOH и 1 мл гомогената
растертых жуков. Третий сосуд
служил контрольным и содержал
0,3 мл $CaCl_2$ и $AlCl_3$; 0,5 мл 0,114
аскорбиновой кислоты и 2 мл фосфа
ного буфера. Общий объем жидкос
в каждом сосудике был 3,1 мл. Определение сукциндегидразы и цит
хромоксидазы производилось одновременно в параллельных манометра

Рис. 1. Изменения активности цитохромоксидазы (*1*) и сукциндегидразы (*2*) у колорадского жука (Leptinotarsa decemlineata Say.) в расчете на сырой (*а*) и на сухой (*б*) вес тканей

Цитохром С, используемый в опытах, был получен в виде готово
сухого препарата, изготовленного 9 I 1955 г. заводом Шеринг (ГДР)
№ 386/18/B27638/54.

Поглотителем углекислоты в сосудиках Варбурга служил 10% р
створ КОН, который наносили на фильтровальную бумагу в боков
отводок сосудиков в объеме 0,3 мл
в каждый. Буферная смесь, а так-
же растворы аскорбиновой кислоты
и цитохрома С свежеизготовлялись
в день определения активности фер-
ментов. Все определения активности
ферментов проведены в 4 повторени-
ях, и на графиках даны их средние.

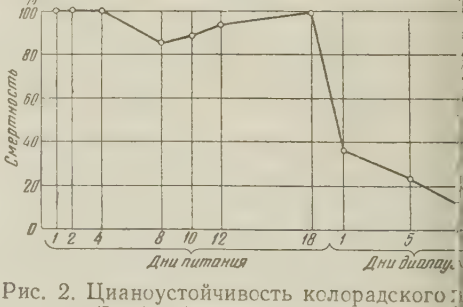


Рис. 2. Цианоустойчивость колорадского ж
ка (Leptinotarsa decemlineata Say.)

Параллельно с определением активности цитохромоксидазы и сукцин-дегидразы определялась цианоустойчивость дыхания жуков того же возраста, взятых из общей популяции. При этом 20 — 25 жуков помещались в стеклянную мерн
колбу емкостью 0,5 л, куда вводилось на фильтровальной бумаге 0,5
$6 \cdot 10^{-2}$ % раствора HCN. Опыты проводились при температуре 20° (±0,
и 3-часовой экспозиции.

Результаты приведены на рис. 1—2.

Анализируя данные для преддиапаузного периода, можно видеть,
в день выхода из куколки, у жуков с еще не затвердевшими хитиновы

окровами, величины активности цитохромоксидазы и сукциндегидразы в счете на сырой вес тканей оказались близкими и при этом относительно высокими (рис. 1*а*). Однако уже на 2 сутки после окрыления жуков активность цитохромоксидазы резко увеличилась. Повышение активности цитохромоксидазы продолжалось до 12 дня преддиапаузного питания, после чего она понижалась, дойдя до минимума в начале диапаузы и в дальнейшем стабилизовалась на низком уровне у диапаузирующих жуков. Активность сукциндегидразы медленно повышалась от момента окрыления жуков до 7 дня преддиапаузного питания, затем последовала некоторая ее депрессия с дальнейшим заметным подъемом в начале диапаузы. Позже, к 5 дню диапаузы, активность сукциндегидразы уменьшилась повторно, достигнув величин, близких к тем, которые были зафиксированы перед диапаузой; на том же уровне она удерживалась до 10 дня диапаузы, когда наблюдения были прекращены.

Учитывая большие изменения в содержании воды в теле колорадского жука в преддиапаузный период и при переходе в состояние диапаузы ([13]), мы подсчитали также значения активности обоих ферментов в расчете на сухой вес тела жука (рис. 1*б*). Направление полученных кривых, как можно видеть, повторяет, в общем, ход изменения величин активности цитохромоксидазы и сукциндегидразы в расчете на сырой вес тканей.Однако на этом графике можно заметить, что после резкого повышения активности цитохромоксидазы, наблюдавшегося на 2 день после окрыления жуков, далее практически следовало непрерывное понижение активности этого фермента, достигавшее наибольшей глубины в начале диапаузы и далее стабилизировавшееся. Активность сукциндегидразы медленно понижалась от момента окрыления в течение всего периода преддиапаузного питания. Наступление диапаузы сопровождалось небольшим подъемом активности сукциндегидразы, с последующим затуханием ее к 5 дню диапаузы.

Обращаясь к рис. 2, можно видеть, что цианочувствительность жуков при равных условиях (концентрация газа, время, температура более высока в период преддиапаузного питания. Она резко уменьшилась уже в 1 день диапаузы и продолжала падать до ее 10 дня, после чего наблюдения были прекращены.

Изучение полученных графиков позволяет предположить, что тканевый обмен жуков на 10 день преддиапаузного питания отличен от предыдущих и последующих его этапов. Кривые на рис. 1 и 2 отражают падение в это время активности цитохромоксидазы с одновременным повышением активности сукциндегидразы. В этом же отрезке имагинальной жизни жуков отмечено понижение чувствительности их к цианистому водороду (рис. 2). Возможно, что этот период является «критическим» в подготовке к диапаузе.

Сопоставляя полученные данные с уже известными фактами, можно заключить следующее:

1. На начальных этапах преддиапаузного питания колорадского жука окислительные процессы с участием цитохромной системы занимают в его обмене веществ ведущее место.

2. По мере прохождения преддиапаузного питания активность цитохромоксидазы постепенно уменьшается, без заметного замещения ее сукциндегидразой.

3. Проявление отрицательного фототропизма и уход жуков в почву (указывающий на наступление диапаузы) сочетается с минимальной активностью цитохромоксидазы и некоторым подъемом активности сукциндегидразы.

4. Во время диапаузы тканевый обмен колорадского жука характеризуется низкой активностью обоих изучавшихся ферментов. Однако относительное понижение активности сукциндегидразы много меньше, чем цитохромоксидазы.

5. Глубокое понижение активности цитохромоксидазы в системе тканевого дыхания колорадского жука, наблюдающееся при наступлении диа-

паузы, сопряжено с повышением его цианорезистентности и является п
чиной низкой эффективности от применения инсектицидов, действующих
окислительный газообмен.

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
7 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. G. Albaum, A. B. Novikoff, M. Ogur, J. Biol. Chem., **165**, 125 (19
[2] D. Bodenstein, B. Sacktor, J. Cell. and Comp. Physiol., **40**, 157 (19
[3] J. H. Bodine, K. H. Lu, W. L. West, Physiol. Zool., **25**, 109 (19
[4] M. A. Brooks, Ann. Entomol. Soc. Am., **50**, № 2, 122 (1957). [5] D. Ludw
J. Gen. Physiol., **36**, № 6, 751 (1953). [6] D. Ludwig, M. C. Barsa, Ann. Ento
Soc. Am., **49**, № 2, 103 (1956). [7] J. Novotny, Vest. Ceskoslov. Zool. Spole. Sva
19, № 3, 259 (1955). [8] H. Precht, H. Carlsen, Zs. Vergl. Physiol., 35, 209 (19
[9] B. Sacktor, J. Gen. Physiol., **35**, № 3, 397 (1951). [10] H. A. Schneiderm
C. M. Williams, Biol. Bull., **106**, № 2, 238 (1955). [11] C. M. Williams, R
Sanborn, J. Gen. Physiol., **33**, № 6, 579 (1950). [12] В. В. Умбрейт, Маномет
ческие методы изучения тканевого обмена, М., 1951. [13] Р. С. Ушатинская, Сбо
Колорадский жук и меры борьбы с ним, № 2, М., 1958, стр. 150.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

БОТАНИКА

В. В. СКРИПЧИНСКИЙ

БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЯРОВЫХ И ОЗИМЫХ ФОРМ МНОГОЛЕТНЕЙ РЖИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 11 VII 1959)

Работами ряда исследователей установлено, что многие биологически овые однолетние злаки (пшеница, ячмень) могут возделываться при осен- и сроке сева; для двуручек это является даже правилом.

Как было выяснено нами ([1]), между однолетними и многолетними зла- ми имеется тесная связь, заключающаяся в том, что основой их вегета- ного воспроизведения является укороченный побег. Разница же между ми состоит в том, что в то время как у однолетников имеется и завершает звитие лишь одна генерация таких побегов, составляющих узел кущения, многолетников побеги узла кущения сменяются новыми побегами, состав- ющими узел отрастания 1-го порядка, который позже может смениться лом отрастания 2-го порядка и т. д.

Учитывая это, среди многолетних злаков можно выделить следующие и типа (табл. 1).

Таблица 1

№№	Природа укороченных побегов		Типы	Примеры
	узел кущения	узел отрастания		
I	Озимые	Озимые	Озимый	Многолетняя рожь Державина
II	Яровые	Яровые	Яровой	Яровая многолетняя рожь
III	Озимые	Яровые	Озимый с яровым отрастанием	Гибриды между пшеницей и многолетней рожью (Державин) и между пшеницей и пыреем (Цицин)

В настоящем сообщении будет рассмотрен в основном второй тип много- них злаков в сравнении с первым.

Яровая многолетняя рожь была выделена нами из гибридных популя- й многолетней ржи Державина, которые в течение 15—20 лет выращива- ь только при осенних сроках сева. Весной 1951 г. нами было высеяно образцов неяровизированных семян селекционных линий и популяций оголетней ржи Державина. Почти все растения в течение лета оставались азе кущения, то есть оказались озимыми. Лишь отдельные растения на де делянок дали колосья. Однако на трех делянках при тех же условиях 7 VII из 39 растений выколосилось 32, то есть 82%.

Большинство выколосившихся растений (23 шт.) в период формирова- семян образовало новые побеги отрастания, число которых в ряде слу- в достигало 20—50 на растение. Все эти побеги до осени оставались уко- енными.

Семена, собранные с выколосившихся растений, были высеяны 14 IV 19
Среди выросших 545 растений колошение дало 485, то есть 89%. Из ни
осени отросло 381 растение. Проведенный в октябре 1952 г. ана
обнаружил следующее количество укороченных побегов отрастания и
бок (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что отрастание было значительным, но по
все побеги оставались в укороченном состоянии и лишь ничтожная ч
их выходила в трубку. Обр
вавшиеся новые укорочен
вегетативные побеги отраста
на выколосившихся (т. е.
вых) растениях по внешн
виду ничем не отличались
аналогичных побегов куще
неколосившихся (т. е. озим
растений, находящихся в те
условиях. Результаты пер
мовки обеих форм ржи хара
ризуются данными табл. 3.

Таблица 2

Тип побега	Число побегов данного типа				
	>50	50—31	30—11	10—1	0
	число растений				
Укороченный	8	17	140	220	40
Трубка	0	0	1	27	397

Данные табл. 3 показывают, что яровая многолетняя рожь перезимов
практически столь же успешно, как и озимая. Проведенные нами впос
ствии специальные опыты промораживания растений яровой многолет
ржи показали, что по зимостойкости она не уступает обычным формам
мой многолетней ржи.

Все перезимовавшие растения успешно развивались и в тече
лета 1953 г. принесли хороший урожай зерна, а многие из них (184
отросли вторично. Тип отрастания со-
хранился прежний: основная масса
побегов осталась в укороченном со-
стоянии и лишь очень немногие дали
трубки или недоразвитые колосья.

Таблица

Форма многолетней ржи	Число живых укороченных побегов на одном растении (М	
	осень 1952 г.	весна 19
Яровая	12,08±0,60	11,27±
Озимая	19,85±2,23	20,78±

Дальнейшая работа с выделенными
яровыми формами велась в направ-
лении их селекционного улучшения.
При изучении этих форм нашей целью
было в первую очередь: 1) выяснить
причины отрастания ярового растения побегами, которые по внешнему
ду ничем не отличаются от озимых побегов и плодоносят только посл
мовки и 2) выяснить особенности развития данной формы ржи при осе
и весеннем сроках сева.

В первом направлении было проведено два опыта.

Опыт № 1. Семена пяти семей, колосившихся в 1953 г. на 94—10
весной были подвергнуты яровизации при температурах 0° и 5—9° в
ние 8 и 16 суток и высевались параллельно с сухим и пророщенным
ролем. Тщательные наблюдения, при которых отмечалась дата поя
ния первого колоса на каждом растении, показали, что у четырех с
яровизация, как правило, не вызывала ускорения колошения, а у о
семьи (№ 244) колошение под воздействием яровизации семян ускори
на 3—5 дней по сравнению с пророщенным и на 2—4 дня по сравнен
сухим контролем.

Таким образом, данный опыт показал, что побеги узла кущения у
ленной нами формы ржи являются яровыми.

Опыт № 2. Чтобы выяснить биологическую природу побегов отраста
одна половина растений 26 июня — тотчас же после среза стеблей пе
генерации, относящихся к узлу кущения, была помещена в условия
ного дня (освещение 200-ваттными лампами в ночные часы), а вторая
вина оставлена на естественном сокращающемся фотопериоде. Одновр
но был произведен посев семян той же ржи и вазоны с проростками по

в те же условия длины дня. Учет количества побегов, сформировавших в среднем на одном растении, проведенный 23 октября, дал следующие ультаты (табл. 4).

Таблица 4

	Фотопериод	Число побегов			
		колос	трубка	укороченный побег	всего
Побеги отрастания растений 2-го года жизни	Длинный	12,7	6,5	8,2	27,4
	Естествен.	0,0	0,7	23,0	23,7
Побеги кущения растений посева 26 VI 1954	То же	1,9	1,8	4,4	8,1
		0,0	0,5	8,6	9,1

Результаты этого опыта показали, что побеги отрастания, так же как и беги кущения, у данной формы ржи являются яровыми. Задержка же раз тия во второй половине лета в обоих случаях объясняется тормозящим иянием сокращающейся длины дня.

Таким образом, установлено, что у выделенной нами формы многолет- ржи как побеги кущения, так и побеги отрастания имеют яровую при у и обладают потребностью в удлиненном дне для перехода к репродук и резко тормозят свое развитие под влиянием короткого (или сокращаю гося) фотопериода. Это оправдывает наименование формы как яровой оголетней ржи.

Попутно отметим, что в аналогичных опытах как побеги кущения, так и беги отрастания многолетней ржи Державина всегда оставались укоро ными, что является результатом их озимой природы и дает право назы ть ее озимой многолетней рожью.

Во втором направлении в период 1955—1957 гг. был проведен специаль й опыт. В два срока — 19 X 1955 и 13 IV 1956 гг. на смежных делянках ли высеяны семена 38 семей яровой многолетней ржи двух озимых форм: оголетней ржи Державина (№ 133) и озимой ржи Таращанской. Некото е данные, характеризующие развитие растений в первом году жизни, иведены в табл. 5.

Таблица 5

Рожь	Дата массового колошения		Средняя высота растений (в см)		Урожай зерна 1 растения (в г)		Число отросших растений 8 X 1956 г. (в %)	
	осенн. посев	весенн. посев	осенн. посев	весенн. посев	осенн. посев	весен. посев	осенн. посев	весенн. посев
овая № 1	30 V	16 VI	161	123	2,0	1,0	41	28
овая № 2	26 V	18 VI	166	128	3,2	1,3	17	5
овая № 3	9 VI	18 VI	170	129	3,8	1,9	36	13
овая № 7	9 VI	15 VI	160	137	2,4	1,8	53	31
имая	26 V	Нет	150	—	3,0	Нет	0	0
оголетняя № 133	10 VI	Нет	146	—	2,1	Нет	96	10

Из таблицы видно, что яровая многолетняя рожь при осеннем посеве звивается значительно быстрее, образует более крупные растения, дает повышенный урожай семян, и обладает лучшим отрастанием, что яв ется первым условием многолетности. В табл. 5 включено лишь 4 семьи, ющие крайние пределы изменения признаков. Признаки прочих семей азались сходными с признаками той или другой из этих четырех семей. втором году жизни разница в развитии растений сгладилась, но делян осеннего сева были все же более полноценными по сравнению с делянка весеннего.

Суммируя все вышеизложенное, можно сделать вывод, что выделе ная нами форма яровой многолетней ржи обладает: а) свойством плод носить как при осеннем, так и при весеннем сроках сева, б) способност задерживать генеративное развитие под воздействием короткого (или ук рачивающегося) фотопериода и в) способностью успешно зимовать.

Тот факт, что растение подобного типа, несмотря на свою яровую прир ду, при осеннем посеве растет и развивается более успешно, чем при весе нем, ясно свидетельствует о том, что сама по себе яровость не предопре ляет необходимости и даже преимущества весеннего сева. Яровое растен обладающее достаточно высокой зимостойкостью, может являться наст щей культурой осеннего сева, что подчеркивает несовершенство классиф кации растений на яровые и озимые по сроку посева в хозяйственных ус виях без учета их биологических свойств.

Интересно отметить, что данная форма ржи, по-видимому, весьма ст ко сохраняет свою яровую наследственность. Как отмечалось выше, вы ленные нами образцы в течение ряда предшествующих лет высевались то ко при осенних сроках и притом в окружении только озимых растений. Т не менее, они в основной своей массе оказались яровыми.

Проведенный анализ показал также, что растения типа яровой мно летней ржи обладают рядом более ценных свойств по сравнению с их о мым аналогом: а) возможностью возделывания не только при осеннем, н при весеннем посеве, б) бóльшей раннеспелостью при осеннем посеве, дос гающей скороспелости озимой ржи, в) более высокой продуктивностью лоса и лучшим качеством зерна, г) меньшим поражением спорыньей.

Анализ семян яровой ржи в ряде поколений указывает на возможно устранения имеющихся у нее недостатков (пестрота популяций, снижен многолетность) и накопления ценных свойств путем отбора.

Тип яровых многолетних растений, частным примером которых явля ся описанная форма ржи, представляет значительный теоретический и пр тический интерес и должен привлечь более пристальное внимание физ логов, экологов, генетиков и селекционеров.

Поступило
11 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Скрипчинский, ДАН, 118, № 4, 829 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ЗООЛОГИЯ

В. В. БАРСУКОВ

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ КАЧЕСТВАХ ХВОСТОВОГО ПЛАВНИКА АТЛАНТИЧЕСКИХ ЗУБАТОК (ANARHICHADIDAE)

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 13 VII 1959)

Гидродинамические качества хвостового плавника рыб, по Нерсаллу характеризуются отношением квадрата высоты плавника к его площади pect ratio — сокращенно *AR*). Это положение я попытался применить к аткам с целью проверки сделанных ранее ([1], [2]) предположений о возра- нии подвижности зубаток по мере их роста и в ряду Anarhichas lupus — minor — A. latifrons. *AR* сложенного и расправленного плавника опре- лялось путем нанесения контуров плавника на миллиметровую бумагу, счета очерченной площади и отношения к ней квадрата высоты плавни- Плавник считался сложенным при лучах, сдвинутых как можно теснее, не накладывающихся друг на друга; расправленным — когда лучи бы- раздвинуты максимально, насколько позволяли перепонки. Исследо- ния производились в феврале — марте 1959 г. на банке Копытова и в при- жащих районах Баренцова моря (12-й рейс экспедиционного судна «Се- стополь»), на живом материале.

Оказалось, что у всех трех видов значения *AR* подвержены большим ин- видуальным колебаниям. Тем не менее, удалось установить вполне опре- ленные возрастные изменения *AR* сложенного плавника (рис. 1, *А*): этот казатель увеличивается с возрастанием размеров рыб, и особенно резко имерно при тех размерах, когда у особей данного вида происходит поло- е созревание ([2]). У зрелых особей *AR*, судя по всему, в среднем увеличи- ется в ряду A. lupus — A. minor — A. latifrons. Казалось бы, подтверж- ние указанным выше предположениям получено. Однако *AR* расправлен- го плавника, в противоположность *AR* сложенного, не обнаруживает какой тенденции к увеличению по мере роста рыбы, причем A. latifrons падает в данном случае не наибольшим, по сравнению с A. lupus и A. mi- r, а промежуточным *AR* (рис. 1 *Б*). Возможно, увеличение *AR* расправ- нного плавника каким-то образом затрудняется в связи с возрастанием носительной высоты задних концов спинного и анального плавников; следнее происходит по мере роста рыб у всех трех видов и особенно замет- у A. latifrons ([2]). Как видно из вышеизложенного, у всех атлантических баток различие между *AR* сложенного и *AR* расправленного плавника мере роста рыбы уменьшается, что связано, в частности, с утолщением кровов плавника. К сожалению, неизвестно, когда зубатки расправляют остовой плавник — при рывке с места, при поворотах или же в определен- е моменты относительно равномерного движения в связи с изменениями рактера плавательной волны ([5]).

Суждение о характере и скорости движения рыбы на основании формы хвостового плавника теоретически вполне возможно. Однако не следует бывать о том, что предложенный Нерсаллом показатель гидродинамиче- их качеств хвостового плавника является лишь первым приближением решению этой задачи. Достаточно тонкий анализ указанных качеств тре- ет дифференцированного изучения функций хвостового плавника. Кроме

создания пропульсаторной силы, последний, как известно, гасит вихри, разующиеся при плавательной волне, проходящей по телу ([4]). Зубатки личаются большой амплитудой плавательной волны, и, возможно, посл няя из указанных функций п обладает у них над первой. Т буется сравнительное изуче гибкости лучей хвостового пл вника, очевидно, связанной гашением указанных выше ви рей, а также выяснение ро выемок между лучами, хоро заметных у молодых особей во трех видов и постепенно сгл живающихся по мере роста р бы *. Это явление может бы связано с возрастными изме ниями в форме плавательн волны.

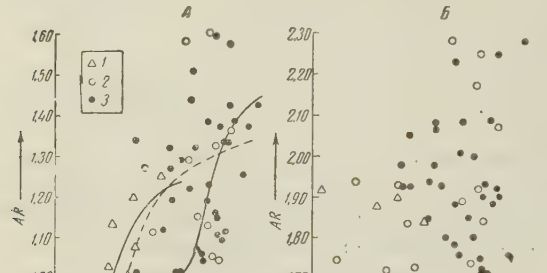


Рис. 1. Возрастные изменения aspect ratio (*AR*) хвостового плавника у зубаток. *А* — плавник сложен; *Б* — плавник расправлен; *1* — Anarhichas lupus; *2* — A. minor; *3* — A. latifrons

Хвостовой плавник влия также на подвижность хвоста вертикальной плоскости: у р с округлым хвостовым плавн ком эта подвижность при пла нии, очевидно, больше, чем рыб с выемчатым плавником (что может свидетельствовать о различиях в характере плавательной во ны ([2]). Казалось бы, дорсо-вентральная гибкость тела зубаток долж быть тесно связана с формой их хвостового плавника и возрастать с увеличением усеченности последнего. Для проверки указанного предположения автором была исследована дорсо-вентральная гибкость тела у названных выше видов зубаток; она выражалась отношением расстояния от конца рыла до конца средних лучей хвостового плавника у выпрямленной рыбы к таковому же расстоянию у рыбы, изогнутой до отказа (без появления боковых изгибов тела) вверх (дорсальная гибкость), либо вниз (вентральная гибкость). Оказалось, что с возрастанием усеченности хвостового плавника в ряду A. lupus — A. minor — A. latifrons (рис. 2) дорсо-вентральная гибкость тела действительно уменьшается (рис. 3). Однако она изменяется, а именно — увеличивается и по мере роста рыбы, несмотря на то, что выпуклость контуров хвостового плавника при этом не претерпевает заметных изменений. У зубаток всех исследованных видов и размеров дорсальная гибкость превышает вентральну Наибольшей гибкостью обладает хвост, тем не менее, возрастные и

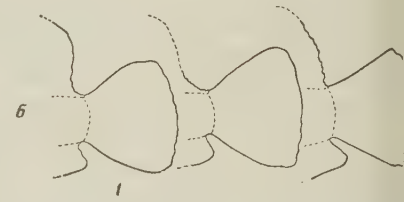


Рис. 2. Форма хвостового плавника зубаток. Плавник расправлен. *А* — н более округлая форма: *1* — Anarhic lupus (длина 84 см), *2* — A. minor (см), *3* — A. latifrons (72 см); *Б* — н более усеченная форма: *1* — A. lu (72 см), *2* — A. minor (80 см), *3* — latifrons (92 см)

* Такие выемки заметны у молоди и на грудных плавниках, а также на спинном анальном, причем на последних величина выемок постепенно возрастает от переднего к ца плавника к заднему. По мере роста рыбы глубина выемок уменьшается, и в конце к цов края плавников становятся довольно ровными, за исключением заднего края спинн плавника.

вые различия в гибкости всего тела во многом определяются разли-
ями в гибкости туловища, от которой, между прочим, зависит способ-
сть приподнимать голову вверх во время отдыха на дне. Движение та-
го рода отмечено пока лишь у
lupus (как любезно сообщил
Н. Киселев, наблюдавший его
гидростата); весьма возможны
зрастные и видовые различия в
епени приподнимания головы и в
мой привычке к отдыху на дне, а
кже и в других особенностях по-
дения, связанных с гибкостью
ловища (отрывание от субстрата
пляющихся за него организмов
т. д.). Гибкость хвоста, судя по
ему, гораздо теснее связана с ра-
той хвостового плавника, чем
бкость туловища, и должна быть
учена отдельно.

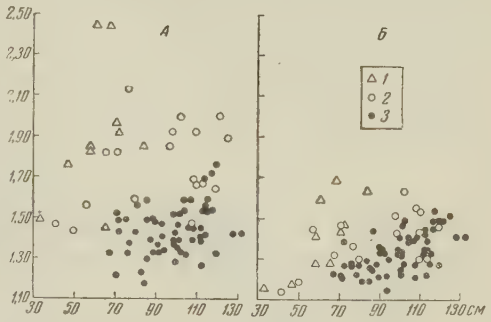


Рис. 3. Возрастные изменения дорсо-вентральной гибкости тела зубаток. По оси ординат — отношение длины выпрямленной рыбы к расстоянию от конца рыла до конца средних лучей хвостового плавника у рыбы, изогнутой до отказа; по оси абсцисс — длина зубаток. *А* — дорсальная гибкость; *Б* — вентральная; *1* — Anarhichas lupus; *2* — A. minor; *3* — A. latifrons

Следует еще заметить, что ниж-
е лучи хвостового плавника зу-
гок обычно немного длиннее
рхних; возможно, в силу указан-
й особенности строения хвосто-
й плавник вносит какой-то вклад в ту часть подъемной силы, которая
лагается к хвосту и порождается в основном, надо полагать, задними
нцами спинного и анального плавников (выработка при плавании подъ-
ной силы для зубаток, лишенных плавательного пузыря, является необ-
димостью) (2).

Анализируя гидродинамические качества хвостового плавника, мы стал-
ваемся: 1) с многообразием функций этого органа и 2) с влиянием на него
обенностей строения и функций других частей тела, в первую очередь,
ез их гидродинамические свойства. Естественно, это усложняет анализ
заставляет с осторожностью относиться к универсальным показателям
бого рода.

Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
13 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Барсуков, Вопр. ихтиол., в. 8, 49 (1957). [2] В. В. Барсуков, . зубаток (Anarhichadidae), М.— Л., 1959. [3] A. I. Groove, G. E. Newell, . and Mag. Natur. History, 17, 288 (1936). [4] I. R. Nursall, Evolution, 12, 1, 117 58). [5] I. R. Nursall, Copeia, № 2, 136 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ЗООЛОГИ

З. С. КАУФМАН

СТРОЕНИЕ СТИГМ МНОГОНОЖКИ GEOPHILUS PROXIMUS C. L. KOCH. (CHILOPODA)

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 15 VII 1959)

Для обоснования естественной классификации Myriapoda и выяснен путей их эволюции несомненное значение имеет изучение их трахейной с темы. Между тем, до сих пор литературные данные по этому вопросу кр не скудны и в основном носят рекогносцировочный характер.

Некоторые замечания о строении стигмального аппарата геофил которому посвящена настоящая статья, содержатся лишь в работах Ф гофа ([5], [6]) и Зографа ([2]).

Нашим объектом был Geophilus proximus C. L. Koch — многонож обычная для парков и пригородов Ленинграда. Животные добывалис Ботаническом саду Ленинградского университета под камнями, во влаж почве. Изучение проводилось на срезах и тотальных препаратах. Тота ные препараты приготовлялись из предварительно наркотизирован эфиром животных.

После заключения их в расплавленный глицерин-желатин, через 1 дня, когда имеющиеся в кишечнике гнилостные бактерии разлагают мяг ткани, отчетливо проявляется сетка трахейной системы. Воздух, нахо щийся в трахеях, придает им черный цвет в проходящем свете и серебрис в падающем. К сожалению, такие препараты не долговечны, через нек рое время воздух выходит из трахей, и они становятся бесцветными. В честве фиксаторов применялись жидкости Буэна, Джильсона, Карн Перед фиксацией животное наркотизировалось эфиром и разрезалось части. Заливка производилась через ксилол-парафин. Срезы окрашивал по Маллори и гематоксилином Бемера с эозином.

У Geophilomorpha на каждом сегменте тела, несущем ходные ноги, ется пара боковых стигм. Исключение составляют первый и последний менты. Кузнецов ([3]) в описании дыхательной системы Opisthogoneata до стил ошибку, указав, что у Geophilomorpha и Plutonium (Scolopendri стигмы имеются и на сегменте, несущем 1-ю пару ходных ног. В действит ности Plutonium, с 21 парой ног, имеет 19 пар стигм, расположенных со сегмента по 20-й. Сегмент 1-й пары ног несет стигмы лишь у Cermathob Henicops и Scutigera.

В стигме взрослого геофилюса, по аналогии со стигмой насекомых, личают: стигмальное отверстие, которое окружено хитиновой рамкой перитремой, и преддверье (atrium), в которое открываются трахеи (рис

Закладка трахейной системы у геофилид происходит крайне поздн в постэмбриональном периоде. Стигмы возникают как впячивания э дермы. Появившаяся стигма имеет бледно-желтый цвет. По краю впяч ния возникают небольшие дужки, которые, соединяясь между собой, о зуют круглую перитрему. Трахеи, образующиеся на этой стадии, ещ имеют отчетливых тенидий. Их появление совпадает с образованием г ных трахейных стволов ([5]).

Стигмальное отверстие округло и невелико, окаймлено небольшим ку-
икулярным утолщением перитремы и расположено на плейральном щитке,
д основанием ног, вблизи тергита.

Атриум имеет вид воронки, суженным концом направленной в полость
ла. Вся внутренняя поверхность атриума и перитремы усеяны длинными
нкими, ветвистыми на концах кутикулярными выростами, которые рас-
ложены в шахматном порядке и служат предохранением дыхательных
тей от засорения при вхождении в них воздуха. Это — первый фильтр.
а самой стенке атриума образуется небольшие утолщения, расположен-
ые радиально вокруг основания каж-
го выроста; вероятно, они имеют
орное значение. По направлению к
женной части атриума выросты бы-
ро уменьшаются в размерах и затем
чезают. Самая узкая часть атриу-
— его горлышко — лишена хитино-
их выростов и опоясана снаружи не-
льшой кольцевой мышцей, сокраще-
е которой может существенно умень-
ить просвет этой части атриума. Ко-
ткое горлышко дает начало 2—4 тра-
йным стволам. Основания трахейных
волов не имеют строения типичных
ахей. Их стенки заметно утолщены и
внутренней стороне несут совершен-
такие же хитиновые выросты, как
атриуме. Так у них образуется второе
льтрующее приспособление. Атриум и
нования трахей подстилаются гипо-
рмой, образующей при линьках новый
тин и выросты фильтра. Вокруг горлышка атриума гиподерма слабо
метна. От основания трахей, длина которого может превышать глуби-
атриума, берет начало одна или несколько трахей.

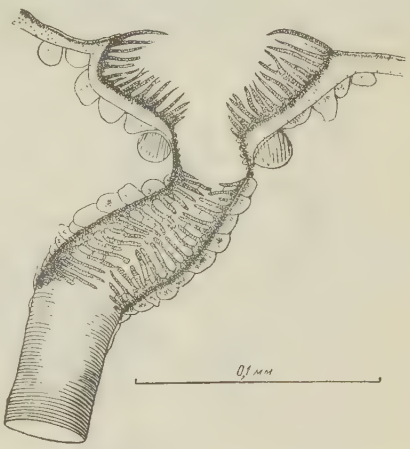


Рис. 1. Продольный разрез стигмы Geophilus proximus C. L. Koch.

В типичном случае стигма дает начало 4 крупным трахейным стволам:
рсальному, латеро-каудальному, висцеральному и латеро-краниальному.
днако не все стигмы имеют этот набор стволов. Так, от каждой стигмы 1-й
ры (3-й сегмент туловища) отходят всего два ствола: головной дорсаль-
й и головной вентральный. Каждая стигма 2-й пары (4-й сегмент) дает
чало 3 стволам: дорсальному, латеро-краниальному и небольшому латеро-
удальному. Начиная с 22-го сегмента, основания висцерального и латеро-
удального стволов постепенно сливаются в одно общее основание, вслед-
вие чего в стигму впадают не 4, а 3 ствола: дорсальный, латеро-краниаль-
й и упомянутое общее основание (рис. 2). С того же сегмента начинает
еньшаться диаметр этих стволов. Так, диаметр дорсального ствола в 3-м
гменте составляет 28,65 μ, а в третьем — считая с заднего конца — всего
6 μ. Начиная с 25-го сегмента, основания латеро-краниального ствола на-
нают сливаться с общим основанием для латеро-каудального и висцераль-
го стволов, которое в этом сегменте вытянуто в длину и имеет вид вполне
мостоятельного ствола. Таким образом, начиная с 26-го сегмента, из стиг-
берет начало лишь основание дорсального ствола и общее основание трех
тальных стволов. Диаметр латеро-краниального ствола здесь почти ра-
н сумме диаметров латеро-каудального и висцерального, которые умень-
лись в диаметре. Начиная с 28-го сегмента, висцеральный ствол резко
дуцируется, а латеро-каудальный распадается на два небольших стволика,
сположенные в латеро-каудальном направлении. В 29-м сегменте висце-
льный ствол совсем исчезает, а с 30-го начинает укорачиваться латеро-
аниальный ствол. Основание, общее для латеро-краниального и латеро-
удального стволов, заметно удлиняется, преобразуясь в короткий попе-

речный ствол, от которого отходят две небольшие веточки, бывшие в пред дущих сегментах крупными и самостоятельными стволами. Стигмы во последующих сегментов, кроме последней, дают начало 2 стволам. Ли последняя стигма, как и стигмы 3—20-го сегментов, имеет полный комплект 4 ствола.

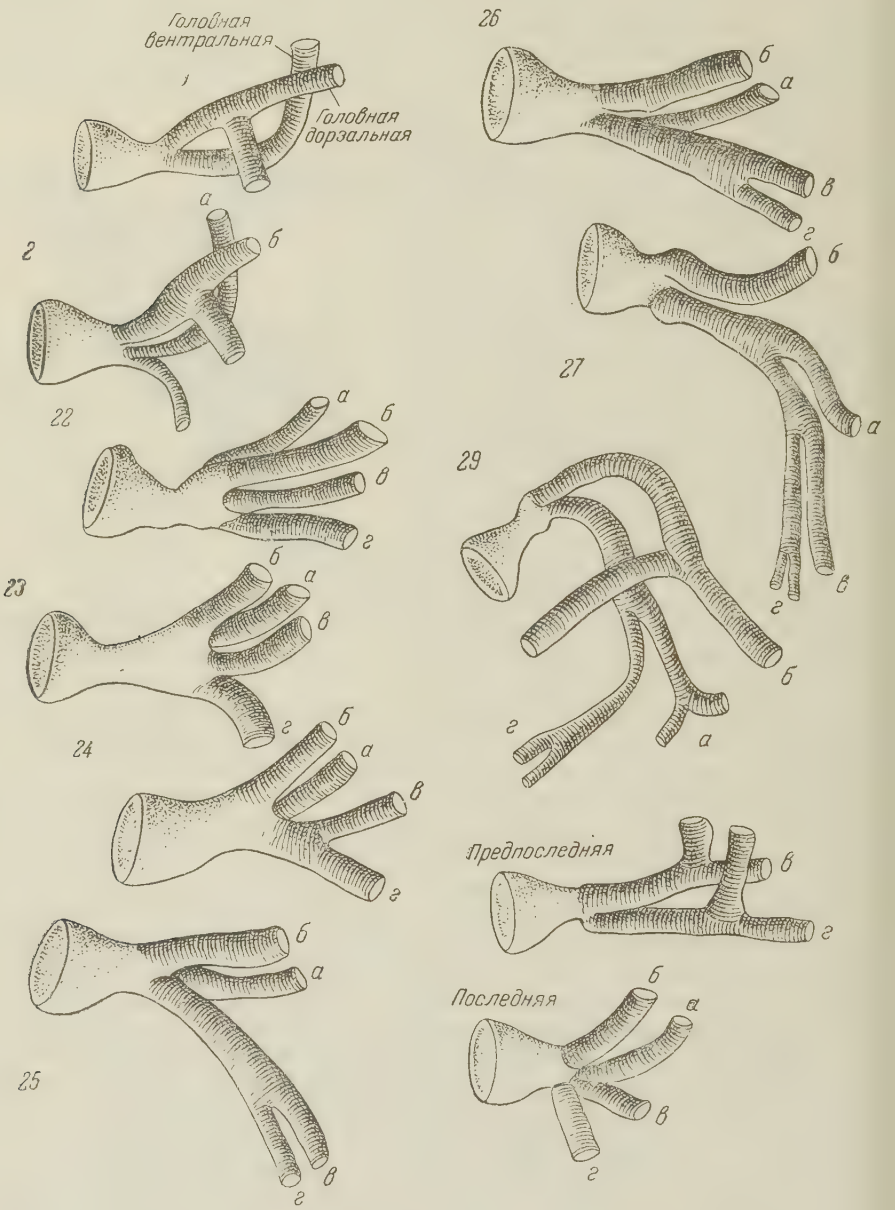


Рис. 2. Положение основания трахейных стволов в разных сегментах туловища. *а* — латеро-краниальный, *б* — дорсальный, *в* — висцеральный, *г* — латеро-каудальный. Цифры указывают порядок сегмента

Следует заметить, что форма стигм на всех сегментах одинакова. Однако размеры несколько уменьшаются в каудальном направлении. Специальн стигмы, предназначенной для вывода из организма CO_2, описанной у друг Atelocerota (4), мы не обнаружили. Стигмы геофилид весьма хорошо прис соблены к специфическим условиям почвы: они имеют незначительные р меры (в среднем 36 μ), но их большое количество, по-видимому, компенси

небольшую величину. Малые размеры стигм и их большая глубина по-
жают вероятность их засорения. Кроме того, резкое сужение атриума в
ласти горлышка, кольцевая мышца вокруг него, при сокращении кото-
й просвет может становиться минимальным, и двойной фильтрационный
парат являются, несомненно, адаптациями к жизни в почве.

Туловище геофилид отмечается большой гомономностью сегментации.
днако трахейная система, являясь в основном сегментарной, не полно-
ью отражает наружную гомономность. Так, размеры стигм, число ство-
в трахей, впадающих в стигму, и диаметр их падают по направлению к
днему концу тела. В этом же направлении уменьшается густота трахей-
й сети и характер связи дорсальных стволов. Таким образом, трахейная
стема дает ясный пример аксиальной дифференцировки (1) геофилид.

Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
27 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Беклемишев, Основы сравнительной анатомии беспозвоночных, 1952. [2] Н. Зограф, Изв. Общ. любит. естеств., антр., этногр., **43**, № 1 (1883). [3] Н. Я. Кузнецов, «Myriopoda» в «Руководстве по зоологии», **3**, 1951. [4] H. Marcus, Zs. wiss. ol., **160**, H. 3—4 (1958). [5] K. Verhoeff, Bromis Klassen u. Ordnungen, 5, Lief. 63 925). [6] K. Verhoeff, Zs. morphol., 38 (1941).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Д. М. ШТЕЙНБЕРГ

РЕГЕНЕРАЦИЯ КОНЕЧНОСТЕЙ У ПАЛОЧНИКОВ (PHASMODEA) ПРИ ГОМОПЛАСТИЧЕСКИХ И КСЕНОПЛАСТИЧЕСКИХ ТРАНСПЛАНТАЦИЯХ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 13 VII 1959)

Изучалась регенерация конечностей у двух видов палочников — Carausius morosus Br. и Sipyloidea sipylus W.— при трансплантации обрубка конечности (культи) на другие сегменты. Хорошо известно, что у большинства насекомых регенерация конечностей на личиночной фазе происходит легко. Некоторые виды обладают способностью сами легко обламывать конечности с последующей их регенерацией (автотомия). Местом перелома всегда при этом является одно и то же сочленение — вертлуга с бедром. Многими исследователями установлено, что при обрезании конечности именно на уровне этого сочленения регенерация происходит наиболее полно. Начальные стадии регенерационного процесса всегда связаны с деятельностью покровной ткани — гиподермы, которая и определяет потенциальные возможности регенерации ([1-3]). Однако расчленение регенерирующих конечностей возможно только при установлении контакта гиподермальных клеток с миобластами ([2]).

Если регенерация определяется только потенциями прилегающей к ране гиподермы, т. е. гиподермы культи, то можно ожидать, что она будет происходить независимо от того, в какую часть тела пересадить обрубок конечности. Опыты с Carausius morosus показали (табл. 1), что регенерация конечности на культе при обрезании на оптимальном для течения регенерации уровне — на месте сочленения вертлуга с бедром — может происходить и при нарушении естественной связи культи с грудными сегментами (серия *а*). Для этого необходимо после обрезания культи пересадить ее или снова на то же место, или на соответственное место другого грудного сегмента. При этом не имеет значения направление осей культи по отношению к осям тела реципиента; культя может быть повернута на любой угол по сравнению с ее нормальным положением.

Если культя прижалась, то в большинстве случаев после второй линьки наступает регенерация, отдельные стадии которой не отличаются от нормально протекающего процесса ([5, 8]). При своем естественном положении регенерирующая конечность всегда отличается своей четырехчленистой лапкой от нормальной пятичленистой ([10]); при трансплантации культи лапка на регенерате также всегда четырехчленистая. Единственное различие заключается в том, что регенерировавшая на трансплантированной культе конечность тоньше, чем нормальная, в то время как при обычной регенерации этого не наблюдается. На срезах можно видеть недоразвитие мускулатуры.

При пересадке культи конечности на спинную поверхность (серия *б*) приживление трансплантата удается легко (60% случаев), культя линяет одновременно с реципиентом, как это и следует ожидать, исходя из гормональных представлений о причинах линьки ([3]), культя остается живой на

ртяжении всей последующей жизни насекомого и повторно, синхронно им, линяет, но никогда не дает на своем дистальном конце в области верт- та регенерации конечности. Следовательно, для регенерации конечности обходимы не только потенциальные возможности гиподермы, но и какие-другие условия.

Серии *а* и *б* в последующих опытах были использованы как контроль я аналогичных ксенопластических трансплантаций (см. табл. 1 — се-

Таблица 1

генерация конечностей у Carausius morosus Br. и у Sipyloides sipylus W. при трансплантации на Carausius morosus Br.

Произведенная операция	Всего оперировано	Из них выжило	В том числе		
			трансплантат не прижился	трансплантат прижился	
				без регенерации конечности	с регенерацией конечности
Carausius morosus Br.					
Трансплантация культи в ее нормальное положение на грудные сегменты	40	19	2	5	12
Трансплантация культи на дорсальную поверхность заднегрудного сегмента	35	21	3	18	—
Sipyloidea sipylus W.					
Трансплантация культи S.sipylus на место конечности C. morosus	27	13	3	8	2
Трансплантация культи S. sipylus на дорсальную поверхность заднегрудного сегмента C. morosus	52	28	12	16	—

и *в* и *г*). Carausius morosus Br. здесь использовался лишь как реципиент, донором служил другой тропический африканский вид палочников — pyloidea sipylus W., выведенный из яиц, полученных мною в лаборато- и проф. Б. Поссомпеса (B. Possompes) в Париже, которому я, пользуясь учаем, выражаю свою благодарность. Этот вид относится к другому под- мейству — Bacterinae (в то время как Carausius morosus Br. относится к дсем. Bacunculinae) и отличается, прежде всего, развитием крыльев. Сро- между линьками у обоих видов примерно одинаковые. Нормальная ре- нерация конечностей у Sipyloidea sipylus W. происходит так же легко, к и у первого вида ([9]).

Обращает на себя внимание, во-первых, факт приживления трансплан- та в сериях *в* и *г*, несмотря на отсутствие близкого родства между обои- видами; трансплантаты линяли одновременно с реципиентом, у некото- х экземпляров 3—4 раза. Во-вторых, результаты обеих серий совершен- аналогичны сериям *а* и *б*: при трансплантации культи на свойственное ей сто, хотя и на другой вид насекомого, возможен регенерационный про- сс; происходит он, однако, реже и менее совершенно, чем при гомопласти- ской трансплантации. При пересадке культи на дорсальную поверхность генерация конечности становится невозможной (серия *г*).

Оба регенерата в серии *в* были очень небольшой величины, с неясным членением и с резко утонченной конечностью вследствие недоразвития скулатуры.

Опыты, таким образом, показали, что как при гомопластической, так при ксенопластической трансплантации культи конечности регенерация егда затруднена, связана с недоразвитием мускулатуры, а при пересадке совершенно чужую для нее дорсальную область вообще невозможна.

У таракана при трансплантации культи в область переднеспинки ([3]) регенерация происходила, хотя была менее совершенна, чем нормальная.

В чем вероятная причина затрудненности регенерации в условиях трансплантации культи конечности? Потенции гиподермы культи, образующейся при ампутации конечности на уровне вертлуго-бедреного сочленения, достаточны для развития всей гиподермы регенерата. Мезодермальные части регенерата нормально развиваются из скопления недифференцированных клеточных элементов, образующих регенерационную бластему ([8]). В условиях трансплантации культи нарушается формирование именно этой бластемы, что и приводит даже в случае регенерации к ограниченному развитию мускулатуры. При этом важную роль, по-видимому, играет нарушение нормальной иннервации. Попытка получить денервированную конечность таракана для изучения ее регенерации окончилась неудачей ([3]), так как даже при целостном удалении соответственного грудного ганглия несовершенная иннервация восстанавливалась за счет соседних брюшных ганглиев ([3, 7]). Нейроны регенерируют у насекомых, видимо, достаточно хорошо ([4]). Значение нервной системы при регенерации хорошо известно для других групп, в том числе для ракообразных. Вместе с тем, в условиях имплантации в полость тела возможно образование лишенных мускулатуры ногоподобных структур ([2]), развивающихся только за счет гиподермы. По-видимому, и при трансплантации гиподерма культи сохраняет необходимые потенции к регенерации покровов конечности; однако образование и, в особенности, дифференциация мезодермальной бластемы регенерата невозможна без иннервации. Нервы в трансплантированную культю могут врастать только от грудных ганглиев реципиента и, следовательно, в серии *в* принадлежат другому виду насекомого. При образовании бластемы на ранних стадиях она, по-видимому, изопотентна ([6]); поэтому поворот культи не влияет на направление регенерата.

Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
4 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. Н. Жинкин, ДАН, **48**, № 7, 555 (1945). [2] Д. М. Штейнберг, Энтом. обозр., **31**, 450 (1951). [3] D. J. Bodenstein, Exp. Zool., **123**, 209 (1955). [4] D. J. Bodenstein, Exp. Zool., **136**, 86 (1957). [5] G. Heldmann, Roux Arch., **115**, 852 (1929). [6] M. C. R. Lecamp, Ac. Sci. Paris, **211**, 302 (1940). [7] S. J. Kopeč, Exp. Zool., **37**, 15 (1923). [8] O. Z. Pflugfelder, Wiss. Zool., **152**, 159 (1940). [9] B. Possompés, Proc. XV Intern. congr. Zool., 1959, p. 497. [10] A. Voy, Bull. biol. France et Belgique, **86**, 449 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ЭМБРИОЛОГИЯ

Н. В. ПОПОВА-ЛАТКИНА

О РАЗВИТИИ ВИЛОЧКОВОЙ (ЗОБНОЙ) ЖЕЛЕЗЫ В ЭМБРИОНАЛЬНОМ ПЕРИОДЕ У ЧЕЛОВЕКА

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 6 VII 1959)

О развитии вилочковой железы имеется довольно богатая литература. яд работ посвящен изучению ее иннервации, кровоснабжения ([6], [7]) и раз-ития у птиц, млекопитающих и у детей разного возраста ([4], [7], [8]); была изу-ена типовая анатомия вилочковой железы ([10], [12], [13]), исследованы вопросы секреции ([3]), формообразования и гистогенеза у человеческих плодов [9], [11], [14]) и в филогенезе ([1]).

Однако несмотря на довольно большое количество работ, посвященных троению и формообразованию железы, до сих пор нет описания развития е на ранних эмбриональных стадиях у человека.

Настоящая работа проводилась путем изучения 10 эмбриологических резов человеческих эмбрионов от 9 до 50 мм длиной и препаратов плодов азных возрастов, вплоть до момента рождения. Был использован метод ластической реконструкции, которым изготовлялись восковые модели илочковой железы. Для исследования формообразования желез плодов олее поз них возрастов применялись методы анатомической препаровки, также окраски срезов гематоксилином и эозином.

Задачей исследования являлось изучение изменений формы, анатомичекого и гистологического строения и топографии вилочковой железы — ачиная от ранних стадий вплоть до момента рождения.

Наиболее раннюю закладку вилочковой железы мы встречаем у эмбрионов 9—13 мм длиной, она расположена каудальнее и латеральнее зачатка щитовидной и имеет шаровидно-овальную форму. Микроскопически в это ремя она состоит из большого количества мелких округлых клеток. Ядра, каймленные очень узким ободком протоплазмы, прилегают друг к другу, бразуя плотные клеточные комплексы, расположенные то продольно, то оперечно. У эмбрионов ранних стадий закладка железы представлена тремя зачатками шарообразной формы, расположенными вентрально от дыательной трубки, в выемке, образованной закладкой будущей трахеи, в оторой еще отсутствуют всякие хрящевые элементы. Зачатки близко соприкасаются друг с другом, однако не сливаются между собой. У зародышей 20 мм длины они находятся на высоте VI шейного позвонка, несколько ыше закладки сердца, ниже места ответвления гортани от глотки. Шаровидные зачатки железы состоят из скоплений округлых ядер, вокруг каждого из которых заметна узкая полоска протоплазмы. Каждый зачаток снаружи окружен несколькими рядами клеток, который, таким образом, предстаавляется как бы инкапсулированным.

У эмбриона 27 мм длиной закладка вилочковой железы представлена етырьмя зачатками округло-овальной формы, еще не полностью слившиися между собой. Железа располагается позади построенных из прохондальной ткани ключиц и верхнего отдела грудины, над сердцем, на месте I грудного позвонка. Микроскопически она образована скоплением круп-

ных пузыреобразных, большей частью округлых ядер, вокруг которых наблюдается тонкий ободок протоплазмы. У эмбрионов 35 и 37 мм длиной имеются по два зачатка вилочковой железы, расположенных на небольшом расстоянии друг от друга (0,02 мм), между обеими ключицами, несколько выше закладки грудины (рис. 1, см. вклейку к стр. 617). Зачатки обладают неодинаковой величиной и формой, еще очень далекой от дефинитивной. Выступы вилок отсутствуют. На этой стадии можно говорить о двух зобных железах, уже потерявших всякую связь с местом своего происхождения. Выводные протоки редуцированы. Микроскопически железа представляет собой образование, в котором не удается выявить клеточных границ. Внутри органа между густыми скоплениями округлых крупных ядер, образующих островки различной величины и формы, почти отсутствуют прослойки соединительной ткани. Дольки, свободные на периферии, сливаются между собой внутри органа, благодаря чему железа на этой стадии представляет компактный орган.

В вилочковой железе плодов 50 и 62 мм длиной только что началась дифференциация коркового и мозгового вещества. Периферически расположенное корковое вещество окрашено значительно более интенсивно, чем центрально расположенное мозговое. Однако в распределении обоих веществ еще нет строгой закономерности. В корковом веществе темные ядра лимфоцитов чередуются с более светлоокрашенными эпителиальными клетками с бледным ядром. Наблюдается также врастание коркового вещества в мозговое. В последнем лимфоциты располагаются небольшими группами, а между ними лежат клетки с крупными ядрами. Начинается прорастание органа тонкими прослойками соединительной ткани, благодаря чему не только периферия органа, но и его сердцевина оказывается разделенной на дольки.

Внешняя форма железы плода 120 мм несколько отличается от таковой у рассмотренных выше. Срастание долей достигает здесь большой степени, в зависимости от чего отростки, образующие вилку, коротки, широки и промежуток между ними велик; тело железы обладает значительной толщиной. Снаружи железа бугриста, что отражает ее дольчатость. На препаратах ясно заметно, что округлые крупные ядра мозгового вещества располагаются не так компактно, как мелкие темноокрашенные (гематоксилин) ядра коркового вещества, тесно прилегающие друг к другу. Скопления ядер в корковом веществе образуют как бы небольшие островки, разделенные даже внутри долек тонкими прослойками соединительной ткани. Сами дольки принимают лопастную форму и, так как железистого вещества в них еще недостаточно, отстоят друг от друга на довольно далекое расстояние. Дольки сливаются лишь своими основаниями, образуя как бы разветвленное деревцо (рис. 2, см. вклейку к стр. 617).

Железа плода 300 мм длиной обладает двумя долями неравномерной величины. Левая доля несколько больше правой. Кверху обе доли удлинены, истончены и расходятся под острым углом, благодаря чему вилка выражена хорошо. Как по внешнему виду, так и по внутреннему строению железа начинает приближаться к дефинитивной форме. Исчезает беспорядочность в распределении коркового и мозгового веществ. Корковое вещество состоит из густо расположенных мелких ядер лимфоцитов. Темноокрашенные, преимущественно округлой формы, они очень тесно располагаются друг по отношению к другу. Коркового вещества еще значительно больше, чем мозгового, хотя изредка местами наблюдаются дольки, в которых присутствует мозговое вещество, не покрытое с периферии корковым веществом. В мозговом веществе заметны тельца Гассаля. Они довольно многочисленны. В поле зрения под большим увеличением микроскопа наблюдается 4—5 телец.

У новорожденных очень крупная вилочковая железа состояла из двух долей равной величины. Заостренные верхние концы обеих долей расходились под острым углом, образуя хорошо выраженную вилку. Краниo-

каудальный размер железы превосходил половину такого же размера серд-
ца, а ширина достигала $^3/_4$ поперечного размера относительно еще большо-
го сердца новорожденного (рис. 3).

Таким образом, в противоположность щитовидной железе, закладка вилочковой является парной с самого начала. Железа развивается из 3 или 4 зачатков, ответвляющихся от III жаберных карманов. Форма железы у плодов зависит от степени сращения долей железы. При большей степени сращения отростки, образующие вилку, коротки и тупы, при меньшей — между ними образуется глубокая выемка, а выступы оказываются длинными и заостренными. Слияние больших долей происходит у эмбрионов 40—45 мм. Характерной особенностью формы закладки зобной железы ранних стадий является изрезанность краев железы, а поздней у плодов и новорожденных ее бугристость, — признаки, указывающие на раннее образование внутри каждой из двух долей мелких вторичных долек. Дифференцировка коркового и мозгового вещества начинается у плодов 60 мм длиной, хотя их разделение в этот период еще крайне неясно: корковое вещество проникает в мозговое, наблюдается и обратное — проникновение мозгового вещества в корковое. Никакой миграции лимфоцитов в закладку железы из окружающих тканей не наблюдалось. Клетки вилочковой железы постепенно мельчают и превращаются в лимфоциты округлой формы. У плодов количество коркового вещества в зобной железе преобладает над мозговым. Лишь в конце 4 мес. эмбриональной жизни оба вещества ясно отграничиваются друг от друга. Тельца Гассаля впервые появляются у плодов 200 мм длиной.

Рис. 3. Вилочковая железа новорожденного (*1*). *2* — правое легкое, *3* — сердце

Необходимо отметить, что на ранних стадиях щитовидная и вилочковая железы обнаруживают большое сходство строения. Обе представляют собой плотные эпителиальные тела, состоящие из клеточных тяжей и островков, анастомозирующих друг с другом и отделенных друг от друга тончайшими прослойками мезенхимы. Формообразование вилочковой железы начинается раньше щитовидной. Однако щитовидная железа к началу 3 мес. зародышевой жизни достигает мощного развития тогда, когда зобная еще не представляет единого органа, а состоит из двух закладок. У плодов второй половины утробной жизни щитовидная железа относительно уменьшается в своих размерах, в то время как вилочковая, наоборот, усиленно растет и к моменту рождения представляет собой большой массивный орган, превосходящий по размерам половину сердца. Парность долей щитовидной железы представляет собой вторичное явление. Вилочковая железа с самого начала закладывается как парный орган. В дальнейшем ее доли полностью срастаются друг с другом, связь между ними осуществляется при помощи рыхлой клетчатки. Гистогенетические изменения в щитовидной железе проявляются раньше, чем изменяется эмбриональная форма органа. В вилочковой железе наблюдается обратное явление. Дифференци-

ровка коркового и мозгового вещества происходит позднее, чем сливаются в один орган обе доли железы.

Астраханский медицинский
институт

Поступило
4 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ш. Д. Галустян, Строение зобной железы в свете экспериментального анализа, М., 1949. [2] И. К. Гамбурцев, Гистогенез зобной железы, Диссертация, М., 1949. [3] А. А. Зорина, Тр. Ижевского государственного медицинского института, 6, Ижевск, 1948, стр. 127. [4] Н. Ф. Кащенко, Эпителий человеческого хориона и его роль в гистогенезе последа, Томск, 1896. [5] Н. А. Курдюмов, Тр. Дагестанского мед. инст. Махач-Кала, 4, 1948, стр. 59. [6] Н. Б. Лихачева, Вены щитовидной и зобной желез человека, Л., 1949. [7] М. С. Мицкевич, Морфологические и функциональные показатели активности гипофизарно-тиреоидного комплекса в эмбриогенезе птиц и млекопитающих, М., 1949. [8] В. И. Пузик, Возрастная морфология желез внутренней секреции, М., 1951. [9] Н. Соколов, Thymus у человека, 1910, [10] К. Х. Тагиров, Научн. тр. Ташкентск. мед. инст., 1949, 2, стр. 10. [11] В. Чижов, Вилочковая железа и ее патология 1, Эмбриология и анатомия вилочковой железы, Ростов-на-Дону, 1926. [12] J. Hammar, Arch. Anat., 81 (1907). [13] J. Hammar, J. Anat., 43, 5, 201 (1911). [14] W. His, Arch. Anat., 5, 421 (1886).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Е. Д. ЛОГАЧЕВ и Б. Р. БРУСКИН

О ГИСТОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЯХ КИШЕЧНИКА ДОМАШНИХ УТОК ПРИ ИНВАЗИИ СКРЕБНЯ POLYMORPHUS MAGNUS SKRJABIN, 1913

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 6 VII 1959)

При паразитировании скребня Polymorphus magnus Skrjabin, 1913 в кишечнике домашних и диких уток хоботок паразита глубоко внедряется в стенку кишки, вплоть до наружного мышечного слоя. Однако даже при интенсивной инвазии (300—600 экземпляров), когда слизистая бывает густо покрыта телами скребней, видимых патологических изменений слизистой оболочки кишечника не обнаруживается, кроме небольших повреждений в месте непосредственного внедрения паразита ([1]). В. И. Петроченко([1]) указывает на отсутствие или лишь слабое местное токсическое воздействие паразита на их ткань, носящее характер травматического повреждения.

Трудно допустить, чтобы при интенсивной инвазии организм хозяина оставался индифферентным по отношению к воздействию паразита. Вместе с тем, выраженная защитная реакция организма хозяина препятствовала бы существованию паразита. В настоящей работе мы предприняли попытку гистологически изучить межвидовые взаимоотношения в данной конкретной системе паразит — хозяин с целью выявления тех тканевых адаптаций, которые позволяют существование как хозяина (утка), так и паразита (скребня).

Известно, что адаптации, являющиеся продуктом истории вида, развились в процессе его эволюции при участии клеточных и тканевых структур и сопровождались глубокими функциональными и морфологическими изменениями ([2]).

Для исследования нами были взяты кишечники пекинских уток, интенсивно зараженных скребнями Polymorphus magnus. Фиксация производилась в жидкости Буэна, спиртом-формалином и 10% нейтральным формалином. Изготовлялись серийные срезы кишечной стенки из участков локализации паразитов. Окраска срезов производилась гематоксилином Карраччи — эозином, гематоксилином Эрлиха, по Маллори и по способу Фёльгена.

При изучении участков непосредственного соприкосновения кутикулярного покрова скребня с ворсинками кишечника бросается в глаза весьма интересная особенность, а именно: разрушению подвергается лишь участок эпителиальной выстилки, непосредственно прилегающий к кутикуле, тогда как на противоположной стороне ворсинки эпителий, как правило, сохраняется. Иногда эпителиальные клетки ворсинки около паразита совершенно исчезают, и кутикулярный покров скребня прилежит прямо к соединительной ткани собственной оболочки слизистой (tunica propria), как это показано на рис. 1. Интересно то обстоятельство, что на границе соединительная ткань — кутикула скребня либо вовсе не возникает соединительнотканной капсулы, либо последняя представлена 1—2 слоями рыхло лежащих фибробластических элементов. Описанные картины дают возможности прийти к заключению о том, что воздействие паразита на слизистую кишеч-

ника есть не просто механическое раздражение, а биологическое взаимоот
ношение, при котором, несмотря на разрушение части эпителиального по
крова,ворсинка сохраняет свою функцию и в то же время непосредственны
контакт скребня с соединительной тканью обеспечивает до некоторой сте
пени ассимиляторную функцию паразита. По-видимому, этим можно объя
снить сохранение функции слизистой кишечника утки даже при чрезвы
чайно интенсивной инвазии. Сохранившийся эпителий ворсинок часто име
ет более крупные клетки (состояние викарной гипертрофии).

Несколько глубже, у основания ворсинок, т. е. в участках, где осуще
ствляется фиксация хоботка скребня, слизистая оболочка повреждена не
сколько сильнее. Многочисленные крючья, внедряясь в эпителий, прони
кают довольно глубоко в соединительную ткань. Последняя инфильтриро
вана эозинофильными лейкоцитами (рис. 2) и клетками типа полибластов
В местах соприкосновения с паразитом тонкая соединительнотканная кап
сула часто гиалинизирована. Таким образом, наибольшее повреждени
стенки кишечника мы наблюдали как раз в том участке слизистой, которы
функционально играет меньшую роль.

Когда хоботок скребня проникает до наружного мышечного слоя, част
крючьев фиксируется непосредственно в последнем. На границе между
покровами скребня и слоем гладкомышечных клеток возникает тонкая сое
динительнотканная капсула (рис. 3), состоящая из 2—4 слоев веретено
образных фибробластов, располагающихся параллельно друг другу (рис. 4)
Такие фибробласты от гладкомышечных клеток отличаются лишь боле
темноокрашивающимися ядрами. Отдельные фибробласты обнаруживают
2—3 ядра, располагающихся цепочкой; иногда видны амитотические пере
шнуровывания темноокрашенных ядер.

При сравнении фибробластических элементов с гладкомышечными
зоне внедрения хоботка паразита удается найти отдельные веретеновидны
клетки с ядрами, имеющими переходный характер. Как правило, малодиф
ференцированных клеток соединительной ткани в этих местах весьма не
значительное количество. Последние могут быть источником фибробласти
ческих элементов в зоне соприкосновения с паразитом. Формирование тон
кой капсулы между телом скребня и мускульной оболочкой кишки, с одно
стороны, способствует активной фиксации скребня, обеспечивая динамик
крючьев, а с другой — не препятствует перистальтическим сокращения
мускульной оболочки кишки.

Описанные нами изменения стенки кишечника утки при паразитирова
нии скребня Polymorphus magnus мы рассматриваем как гистологически
адаптации, обеспечивающие как функцию кишечника хозяина, так и су
ществование паразита.

Кемеровский государственный
медицинский институт

Поступило
4 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Петроченко, Акантоцефалы (скребни) домашних и диких животных
2, 1958. [2] Н. Л. Гербильский, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 33, № 2, 14 (1956)

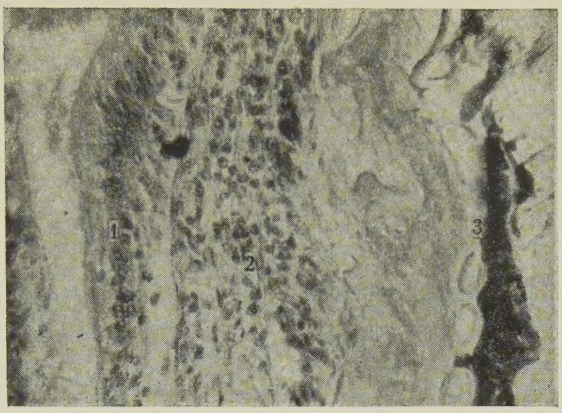
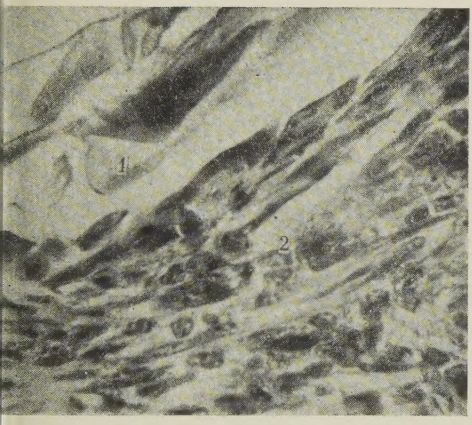


Рис. 1. Фрагмент участка прилегания тела скребня к ворсинке кишечника. *1*—эпителий ворсинки, *2* — соединительная ткань (tunica propria), *3* — кутикула скребня, прилежащая непосредственно к соединительной ткани. Микрофото. Гематоксилин—эозин. Увел. 360 ×



ис. 2. Эозинофильная инфильтрация слизи-той оболочки в месте фиксации скребня. — покровы скребня, *2* — соединительная кань, инфильтрированная эозинофилами. икрофото. Гематоксилин—эозин. Увел.800×

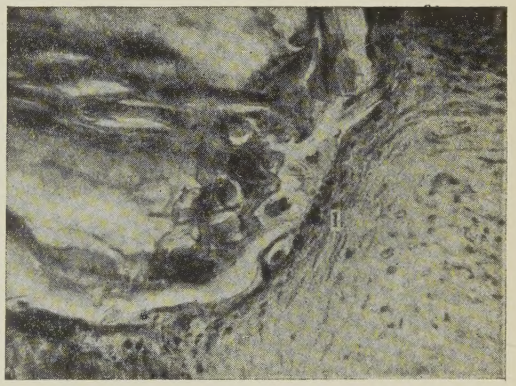


Рис. 3. Участок внедрения хоботка скребня в наружный мышечный слой кишечника. *1* — тонкая соединительнотканная капсула. Микрофото. Гематоксилин — эозин. Увел. 120 ×

Рис. 4. Участок внедрения хоботка скребня в наружный мышечный слой кишечника. *1* — фибробластические элементы капсулы, *2* — разрез кутикулярного крючка. Микрофото. Гематоксилин—эозин. Увел. 280 ×

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 129, № 3

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Р. Е. НИКИТИНА

ЯВЛЕНИЕ КАННИБАЛИЗМА У КЛЕЩЕЙ ARGAS PERSICUS (OKEN) 1818

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 13 VII 1959)

Работая в течение ряда лет (1955—1957 гг.) с клещами Argas persicus, мы смогли наблюдать у них интересное явление. Мы обнаружили наличие у них каннибализма, но не в типичной его форме: происходит лишь частичное высасывание содержимого кишечника или гемолимфы жертвы. Такое явление Н. Д. Чеботаревич ([7]) называет омовампиризмом, или внутривидовым паразитизмом; В. Н. Беклемишев (1948 г.) рассматривает его как рудимент энтомофагии, существовавшей у предков аргазид.

В литературе первые сообщения о подобном явлении у клещей сем. Argasidae мы находим у Е. Н. Павловского ([2]), затем явление каннибализма было описано А. Н. Скрынник ([5]) у Ornithodorus verrucosus, П. А. Петрищевой ([3]) у O. papillipes. По данным М. В. Поспеловой-Штром ([4]), явление каннибализма наблюдается у ряда орнитодорин (например, у Alectorobius asperus, Al. turicata, Al. talaje, Al. parceri и Al. coniceps). У клещей сем. Ixodidae каннибализм наблюдала Е. А. Колюшкина ([1]) — единственный случай присасывания голодной самки Boophilus calcaratus к напитавшейся самке того же вида.

П. А. Петрищевой ([3]) экспериментально доказана возможность пассирования спирохет клещевого рекурренса от клеща к клещу при питании «стерильных» клещей на зараженных сытых клещах и наоборот, минуя организм теплокровного животного. При этом спирохеты не теряют своей вирулентности. Автору удалось таким путем поддержать штамм спирохет «П²» более двух лет.

В процессе нашей работы с клещами A. persicus нами было отмечено тормозящее влияние низких температур на активность этих клещей при их кормлении. Голодные клещи, содержавшиеся в зимнее время при температуре 8—10°, при кормлении их на курице совершенно отказывались от принятия пищи. Если некоторые клещи и присасывались, то не надолго и никогда не насыщались даже при длительном пребывании на хозяине. Клещи, предварительно выдержанные в течение 2—24 час. при 28°, оказывались более активными и быстро присасывались к курице. Однако процесс насыщения кровью у них затягивался до 2 час. и более, тогда как в норме взрослые клещи насыщаются за 20—30 мин.

С наступлением весны температура помещений, где содержались клещи, поднялась до 20—24°. С этого времени при каждом кормлении клещей нами и было отмечено явление каннибализма у ряда особей нимф и имаго. Будучи посажены на курицу, они не присасывались к хозяину, а отыскивали себе жертву (клеща) и присасывались к ней. Чаще всего жертвой становились частично или полностью насытившиеся самки и нимфы, а нападающими были самцы. Эти наблюдения вполне согласуются с данными М. В. Поспеловой-Штром ([4]), которая также отмечает преобладание самцов среди нападающих клещей. Некоторые клещи-каннибалы не сразу находили свою жертву, а нападали на нескольких клещей, прокалывали их хитин и потом лишь окончательно останавливались на избранной ими жертве.

Толщина хитинового покрова, по-видимому, при этом не играет суще
ственной роли, так как жертвами оказывались как только что слинявши
нимфы, так и старые имаго. Хитин прокалывался в любом месте спинной
брюшной стороны. О наличии прокола легко можно было судить по высту
пающей в этом месте капли крови (если прокалывался кишечник) или ге
молимфы. Последняя на воздухе чрезвычайно быстро свертывалась, что
является весьма характерным для гемолимфы данного вида клещей. Эту
ее особенность отмечает также И. К. Теравский ([6]), изучавший свойства
гемолимфы ряда аргазид.

Клещам-каннибалам не всегда удается проколоть кишечник своей жерт
вы и добраться до его содержимого; часто они повреждают только хитино
вый покров и сосут гемолимфу. Такие клещи легко отличаются от насосав
шихся крови (или содержимого кишечника) клещей своей светлой окрас
кой. Иногда на одну и ту же жертву нападают по два или даже по три кле
ща, которые питаются на ней, и жертва остается жива. Только в одном слу
чае нам пришлось наблюдать гибель жертвы (самки), которую сосали три
нимфы. Нередко бывает и так, что сам нападающий клещ становится жерт
вой другого, тот — третьего и т. д. (до 5 клещей); образуется как бы жива
цепочка.

Присосавшиеся клещи-каннибалы довольно прочно закрепляются на
своей жертве и не реагируют на активное движение последней или на лег
кое прикосновение кисточкой или пинцетом. Жертва также не реагирует на
нападение клеща-каннибала, если не считать удлинения срока питания е
на хозяине. Обычно жертва прекращает питание, когда оба клеща-партне
ра достигнут одинаковой (средней) степени упитанности. Если же нападе
ние происходит незадолго до полного насыщения клеща-жертвы, то послед
ний вскоре отрывается от хозяина и затем теряет в своей упитанности по
мере высасывания его клещом-каннибалом.

Явление каннибализма, по-видимому, нередко происходит и в естест
венных условиях, где в местах ночевки птиц зачастую отмечается чрезвы
чайно большое скопление клещей. Это становится тем более вероятным, что
некоторые клещи, собранные из таких мест, будучи посажены на своего ес
тественного хозяина—птицу, упорно отказываются присасываться к нему
и предпочитают хищнический способ питания—каннибализм. Весьма ве
роятно, что и у A. persicus возможна передача возбудителя птичьего спиро
хетоза от клеща к клещу при таком способе питания и поддержание на не
которое время очага спирохетоза в природе без участия восприимчивого
позвоночного животного. Как отмечает П. А. Петрищева ([3]), последний мо
мент играет весьма существенную роль в поддержании природных очагов
спирохетоза, где циркуляция возбудителя может осуществляться различ
ными путями.

Выводы. 1. У клещей Argas persicus в весенне-летний период часто
наблюдается явление каннибализма — питание одних особей на других.

2. Как и у клещей рода Ornithodorus, у этого вида клещей нападающи
ми чаще оказываются голодные самцы, жертвами — напитавшиеся самки
и крупные нимфы.

3. Явление каннибализма у A. persicus, обусловливая заражение спи
рохетами здоровых клещей, может способствовать поддержанию очага птичь
его спирохетоза в естественных условиях и, таким образом, приобретае
эпизоотологическое значение.

Поступило
13 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. А. Колюшкина, Зоол. журн., **35**, № 4 (1956). [2] Е. Н. Павловский
Сборн. тр. Животные-паразиты и некот. паразит. бол. человека в Тадж., Изд. АН СССР, 1929
[3] П. А. Петрищева, Новости медицины, в. 5 (1947). [4] М. В. Поспелова
Штром, Клещи-орнитодорины и их эпидемиологическое значение, М., 1953
[5] А. Н. Скрынник, Тр. Военно-мед. Акад. РККА им. Кирова, **18**, 1939
[6] И. К. Теравский, Зоол. журн., **36**, в. 10 (1957). [7] Н. Д. Чеботаревич
Мед. паразитол. и паразитарн. болезни, **19**, в. 6 (1950).